

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類 H01M 4/26, 4/38		A1	(11) 国際公開番号 WO97/50135
		(43) 国際公開日 1997年12月31日(31.12.97)	
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02146		(22) 国際出願日 1997年6月20日(20.06.97)	
(30) 優先権データ			
特願平8/165753	1996年6月26日(26.06.96)	JP	
特願平8/165754	1996年6月26日(26.06.96)	JP	
特願平8/304598	1996年11月15日(15.11.96)	JP	
特願平8/328973	1996年12月10日(10.12.96)	JP	
特願平9/59556	1997年3月13日(13.03.97)	JP	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.)(JP/JP) 〒570 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 Osaka, (JP)		(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 伊勢忠司(ISE, Tadashi)(JP/JP) 〒771-02 徳島県板野郡松茂町広島字二番越3-13 Tokushima, (JP) 福田 博(FUKUDA, Hiroshi)(JP/JP) 〒771-02 徳島県板野郡松茂町長原225-19 Tokushima, (JP) 井本輝彦(IMOTO, Teruhiko)(JP/JP) 〒571 大阪府門真市末広町43-14-405 Osaka, (JP) 加藤菊子(KATO, Kikuko)(JP/JP) 〒576 大阪府交野市星田5-3-1-303 Osaka, (JP)	
		黒田 靖(KURODA, Yasushi)(JP/JP) 〒771-01 徳島県徳島市川内町金岡64-1-605 Tokushima, (JP) 東山信幸(HIGASHIYAMA, Nobuyuki)(JP/JP) 〒562 大阪府箕面市栗生外院1-21-16 Osaka, (JP) 松浦義典(MATSUURA, Yoshinori)(JP/JP) 〒573 大阪府枚方市伊加賀南町4-20 Osaka, (JP) 木本 衛(KIMOTO, Mamoru)(JP/JP) 〒573 大阪府枚方市杉山手2-15-18 Osaka, (JP) 野上光造(NOGAMI, Mitsuzou)(JP/JP) 〒569 大阪府高槻市奈佐原1-13-302号棟1206 Osaka, (JP) 藤谷 伸(FUJITANI, Shin)(JP/JP) 〒573 大阪府枚方市北楠葉町4-33 Osaka, (JP) 米津育郎(YONEZU, Ikuo)(JP/JP) 〒573 大阪府枚方市香里ヶ丘8-16-9 Osaka, (JP) 西尾晃治(NISHIO, Koji)(JP/JP) 〒573 大阪府枚方市宮之阪2-5-20 Osaka, (JP)	
		(74) 代理人 弁理士 大前 要(OHMAE, Kaname) 〒542 大阪府大阪市中央区南船場2丁目2番28号 順慶ビル3階 Osaka, (JP)	
		(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
		添付公開書類 国際調査報告書	
(54)Title: HYDROGEN STORING ALLOY ELECTRODE AND PROCESS FOR PRODUCING HYDROGEN STORAGE ALLOY ELECTRODE			
(54)発明の名称 水素吸蔵合金電極および水素吸蔵合金電極の製造方法			
(57) Abstract A highly efficient and effective activating method by which the electrochemical activity of a hydrogen storage alloy is improved and a hydrogen storage alloy electrode having an excellent initial internal pressure characteristic, low-temperature discharge characteristic, high-rate discharge characteristic, and cycle characteristic and manufactured by using the activating method. A process for producing a hydrogen storage alloy electrode includes an alloy activating step in which a hydrogen storage alloy is dipped in strong acidic solution containing metallic ions and the pH value rise of the solution is accelerated by adding an alkali to the solution.			

(57) 要約

本発明の目的は、水素吸蔵合金の電気化学的活性度を高めることができる効率的で実効性の高い活性化処理法を確立し、この手段を用いて初期内圧特性、低温放電特性、高率放電特性及びサイクル特性に優れた水素吸蔵合金電極を提供することにある。

本発明の水素吸蔵合金電極の製造方法は、水素吸蔵合金を金属イオンを含有した強酸性溶液に浸漬し、この強酸性溶液のpHが上昇する過程においてアルカリを添加して当該強酸性溶液のpH上昇を加速することを内容とする合金活性化処理工程を備える点に特徴を有する。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴス	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ		ラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JT	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CJ	コート・ジボアール	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KR	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LK	スリランカ	SE	スウェーデン		

明 細 書

水素吸蔵合金電極および水素吸蔵合金電極の製造方法

技 術 分 野

- 5 この発明は、ニッケル-水素二次電池等のアルカリ二次電池に使用する水素吸蔵合金電極に関し、詳しくは水素吸蔵合金電極の電気化学的活性を高める方法に関する。

背 景 技 術

- 1 0 従来より、アルカリ二次電池の1つとして、ニッケル-水素二次電池が知られており、このニッケル-水素二次電池においては、一般にその負極に水素吸蔵合金を用いた水素吸蔵合金電極が使用されている。

- この負極に使用する水素吸蔵合金としては、希土類元素の混合物であるミッシュメタル(Mm)を用いたMm系の水素吸蔵合金や、ラーベス(Laves)相系の水素吸蔵合金が使用されている。

- しかし、これらの水素吸蔵合金は、一般に自然酸化等によってその表面に酸化物等の被膜が形成されており、このような水素吸蔵合金を用いて水素吸蔵合金電極を作製し、この水素吸蔵合金電極をニ
- 2 0 ッケル-水素二次電池等のアルカリ二次電池における負極に使用した場合、サイクル初期における水素吸蔵合金の活性度が低いため、水素ガスの吸収が十分に行われず、サイクル初期における電池容量が低くなったり、電池内における圧力が増加する等の問題がある。

- 2 5 そこで、従来より負極活物質である水素吸蔵合金の電気化学的活性を回復させるための方法が種々提案されており、その中の一つに、水素吸蔵合金を塩酸等の酸性溶液中に浸漬して、水素吸蔵合金の

表面における酸化被膜を除去する酸処理法（特開平 4 - 1 7 9 0 5
5 号公報、特開平 5 - 2 2 5 9 7 5 号公報、特開平 7 - 7 3 8 7 8
号公報、特開平 7 - 1 5 3 4 6 0 号公報等）が提案されている。こ
の酸処理法は、比較的酸化皮膜等の除去効果に優れ、かつ処理操
5 作が簡単であるので、水素吸蔵合金の電気化学的活性を回復させる
方法として有用である。

しかしながら、上記従来の酸処理法を用いて水素吸蔵合金を処理
した場合、水素吸蔵合金の表面に活性な部位が出現するが、この活
性な部位は極めて酸化され易いので、電池製造工程中において再度
1 0 酸化されたりする。このため、従来の酸処理法では、依然として水
素吸蔵合金電極におけるサイクル初期の活性度を十分に向上させる
ことができない。したがって、このような水素吸蔵合金電極を用い
たアルカリ二次電池においては、充電初期において電池内圧が高ま
り、また初期放電容量が低く、更には低温放電特性や高率放電特性
1 5 が悪いという問題がある。

発 明 の 開 示

一群の本発明は、水素吸蔵合金電極における上記のような問題点
を解消させることを目的とするものである。

2 0 本発明者らは、上記目的を達成するため、水素吸蔵合金を酸性溶
液で表面処理する酸処理法について鋭意研究を重ねた。その結果、
水素吸蔵合金に対する酸処理の過程で酸性溶液 pH の上昇を加速し
、或いは酸性溶液に金属イオンを含有させ且つ酸処理の過程で酸性
溶液 pH の上昇を加速する手段により、初期充電内圧特性や初期放
2 5 電特性等の電気化学的特性を格段に向上させることのできる活性度
の高い水素吸蔵合金が得られることを見だし、一群の本発明を完
成させた。

一群の本発明は、同一ないし類似した着想に基づくものであり、また共通の技術的特徴を有するものである。しかしながら、これらは、同時に完成されたものではなく、それぞれが異なる実施例により具現化された。よって、この明細書では、これらの一群の本発明
5 の内容を判りやすくするために、密接に関連した一連の発明ごとに第1発明群、第2発明群、第3発明群、及び第4発明群として区分し、それぞれの区分（発明群）ごとにその内容を説明する。

(1) 第1発明群

第1発明群の発明は、金属イオンを含有した初期pH値が0.5
1 0 ～3.0の範囲の金属イオン含有酸性溶液に、水素吸蔵合金を浸漬し表面処理することを内容とする合金活性化処理工程を備えたことを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法である。

この構成であると、合金表面の酸化被膜等が水素イオンと反応して酸性溶液中に溶出する結果、合金表面の酸化被膜等が除去されて
1 5 合金表面に金属単離層が出現するようになる。また、この反応に伴う溶液pHの上昇過程において、酸性溶液に予め溶存させた金属イオンが溶液中に析出し、この析出金属が合金表面に沈着して合金表面の金属単離層の厚みを増大する。そして、合金表面に沈着した前記金属の層は、合金表面が空気酸化等されるのを抑制する保護膜と
2 0 しても機能する。これにより、水素吸蔵合金の導電性や反応性が高まり、水素吸収性能等が向上する。よって、このような水素吸蔵合金を電極活物質として用いた場合、高率放電特性やサイクル特性に優れた水素吸蔵合金電極が得られる。

なお、水素吸収性能の向上により、電池のサイクル特性が向上す
2 5 るが、これは次の理由による。一般に水素吸蔵合金電極を負極とするアルカリ二次電池は、密閉型構造となっており、安全性を確保するため、電池内圧が所定値以上になったときに安全弁が動作する構

造にしてある。よって、このような構造の電池において、水素吸蔵合金電極の水素吸収性が悪いと、電池内に水素ガスが蓄積され電池内圧が高まり、上記安全弁が作動するが、安全弁が作動すると、電池の内部ガスに付随して電解液等も電池外に飛散する。このため、

5 電解液不足等が生じ電池性能が低下する。ところが、負極活物質である水素吸蔵合金の活性度が高いと、水素ガスの吸収が円滑になされ、電池内圧の上昇を招かない。よって、安全弁が動作することがないので、電解液等の不足に起因する電池性能の低下を招かない。つまり、サイクル寿命が向上する。

1 0 上記構成において、金属イオンとしては、ニッケルイオン、コバルトイオンよりなる群から1種以上選択されたものが使用できる。これらの金属イオンであると、合金表面に導電性に優れた金属単離層が形成できるので、一層高率放電特性やサイクル特性が向上する。

1 5 更に、上記酸性溶液には、酸性溶液pHをpH4～6の範囲に保持するpH緩衝作用を有する物質を含めることができる。酸性溶液のpHを4～6の範囲に長く留めると、金属の析出量を多くでき、その結果として上記金属単離層の厚みを一層厚くできるので好ましい。pH緩衝作用を有する物質としては、例えばアルミニウムイオン

2 0 ンを用いることができる。

(2) 第II発明群

第II発明群の一つは、初期pHが0.5～3.0の範囲の酸性溶液に、水素吸蔵合金を浸漬し、当該酸性溶液のpHが5に上昇する前にアルカリ溶液を添加して当該酸性溶液のpHの上昇を加速することを内容とする合金活性化処理工程を備えたことを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法である。以下、この発明を第IIA発明とする。

2 5

また、第Ⅱ発明群の他の一つは、初期pHが0.5～3.0であり、かつ金属イオンを含有した金属イオン含有酸性溶液に水素吸蔵合金を浸漬し、当該酸性溶液のpHが5に上昇する前に当該酸性溶液にアルカリ溶液を添加して、当該酸性溶液のpHの上昇を加速すること
5 することを内容とする合金活性化処理工程を備えることを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法である。以下、この発明を第ⅡB発明とする。

また、第Ⅱ発明群の他の一つは、初期pHが0.5～3.0の酸性溶液に水素吸蔵合金を浸漬し、当該酸性溶液のpHが5に上昇する前に、当該酸性溶液に金属イオンを含有したアルカリ溶液を添加し、当該酸性溶液のpHの上昇を加速すること
10 することを内容とする合金活性化処理工程を備えたことを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法である。以下、この発明を第ⅡC発明とする。

以上のような第Ⅱ発明群の発明は、酸処理のある段階で酸性溶液にアルカリ溶液を添加して酸性溶液のpH上昇を加速する点において、前記第Ⅰ発明群の発明と大きく相違する。また、第Ⅱ発明群の発明のうち第ⅡB発明および第ⅡC発明は、酸性溶液及び／又はアルカリ溶液に金属イオンが使用されている点で第ⅡA発明と相違する。更に、第ⅡB発明と第ⅡC発明とは、第ⅡB発明においては少なくとも酸性溶液に金属イオンが添加されているのに対し、第ⅡC
15 20 発明においては少なくともアルカリ溶液に金属イオンが添加されている点で相違する。

ここで、先ず、第Ⅱ発明群が採用した構成、即ち「酸処理のある段階で酸性溶液にアルカリ溶液を添加して酸性溶液のpH上昇を加速する」構成の意義と、第ⅡB発明および第ⅡC発明が採用した「酸性溶液に金属を溶存させる」構成の意義について説明する。
25

水素吸蔵合金を強酸性の酸性溶液に浸漬して表面処理すると、合

金の電気化学的反応性が高まるが、これは次の理由による。

水素吸蔵合金を強酸性の溶液に浸漬した場合、酸性溶液のpHが0.5～4の範囲においては、希土類元素やニッケル、コバルト等、またはこれらの酸化物、水酸化物などの合金成分が酸性溶液中の水素イオンと反応し酸性溶液中に溶出し、これに伴い酸性溶液のpHが徐々に上昇する。このpH上昇過程において、合金成分の溶解度や溶出速度は一様でないので、合金表面に凹凸が形成され、合金の比表面積が増加すると共に、希土類元素の酸化物等の溶出により合金表面にニッケルやコバルトの単離層が出現する。これらの単離層は電気化学的活性が高いので、合金の比表面積の増加と相まって、水素吸蔵合金の低温放電特性やサイクル特性が向上する。

ところが、図1に示すように、酸性溶液（処理液）のpHの上昇はpH4に止まるのではなく、4を超えて上昇する。そして、合金成分の溶解性にはpH依存性があるので、処理液のpHが5付近にまで上昇した段階で、それ以前に処理液中に溶けだしていた希土類元素等が水酸化物となって酸性溶液中に析出し、再び合金表面を覆う。

このようなpH上昇過程において、pH5から中性付近に至るまでのpH上昇は緩慢であり、このpH域においては、合金表面に希土類元素等の水酸化物からなる緻密な層が形成され易い。このようにして合金表面に形成された緻密な層は、水素吸蔵合金の酸素消費反応を阻害する。したがって、このような緻密な層が形成された水素吸蔵合金を電極活物質として用いた場合、十分に満足すべき電池内圧特性が得られない。

ここにおいて、第II発明群においては、酸処理の過程でアルカリ溶液を投入して、水素吸蔵合金が浸漬された酸性溶液のpHを急速に上昇させる手段が採用されているので、上述のような問題が解消

される。すなわち、酸性溶液のpHを急速に上昇させた場合、酸性溶液中に溶存している希土類元素等の金属は、酸処理の過程で投入されたアルカリ（水酸化物イオン）によって強制的かつ急激に反応せられて水酸化物となり酸性溶液中に析出し、合金表面に堆積する。このようにして急速に析出した水酸化物の堆積層は、多孔質な性状となるので、酸素消費反応を阻害することがないばかりか、酸素消費反応を触媒するように作用する。

よって、第Ⅱ発明群の合金活性化処理法を適用した水素吸蔵合金を負極活物質として用いた場合、低温放電特性や高率放電特性、サイクル特性に優れ、かつ電池内圧の上昇を招かない水素吸蔵合金電極が得られる。

このような作用効果を奏する第Ⅱ発明群の合金活性化処理法においては、前記酸性溶液として、初期pH値が0.5～3.0の範囲の酸性溶液を用い、水素吸蔵合金の浸漬された酸性溶液のpHが5に至る前にアルカリ溶液を投入し、より好ましくは水素吸蔵合金の浸漬された酸性溶液がpH4以上、5未満の段階でアルカリ溶液を投入する。初期pHが0.5未満の酸性溶液を得るのは困難であり、他方、初期pH値が3.0を超える酸性溶液であると、合金表面の酸化膜、水酸化膜等が十分に除去できず、十分な酸処理効果を得られないからである。また、酸性溶液のpHが5を超えた段階でアルカリ溶液を投入した場合、緻密な水酸化物層の形成を十分に防止できない一方、pH4未満の段階でアルカリを投入すると、水素吸蔵合金に対する酸処理が不十分になるからである。

また、第二発明群の合金活性化処理法においては、酸性溶液または／およびアルカリ溶液中に金属イオンを含有させることができる（第ⅡA発明および第ⅡB発明）。酸性溶液中に合金から溶出した金属以外の金属イオンを溶存させると、この金属イオンが酸性溶液

の pH の上昇過程で析出して合金表面に沈着する。したがって、凹凸の多い一層金属リッチな形状の合金が得られ、この水素吸蔵合金を使用した水素吸蔵合金電極は、電気化学特性（酸素消費特性、高率放電特性等）に優れたものとなる。

- 5 上記金属イオンとしては、例えばニッケル、コバルト、アルミニウム、銅、ビスマス等のイオンが挙げられ、このうち好ましくはニッケルイオン、コバルトイオン、アルミニウムイオンよりなる群から選択される 1 種以上を用いる。

- 10 なお、ニッケル、コバルト、アルミニウムが特に好ましいのは、これらの金属は導電性に優れ、また合金表面にあって酸素消費反応に触媒作用を及ぼすためではないかと考えられる。また、ニッケル、コバルト、アルミニウムは通常合金成分の一部となるために、電池反応への悪影響もほとんど生じないと考えられる。

- 15 上記金属イオンは、酸性溶液またはアルカリ溶液の何れか一方の溶液に含有させるか、或いは酸性溶液とアルカリ溶液の双方に含有させることができるが、酸性溶液またはアルカリ溶液の何れか一方の溶液に含有させる場合には、高率放電特性の面から、酸性溶液中に溶存させるのがよく、より好ましくは、高率放電特性を一層高めることができることから、酸性溶液とアルカリ溶液の双方に含有させるのがよい。
- 20

金属イオンを酸性溶液及び／又はアルカリ溶液に含有させる方法としては、金属元素を直接酸性溶液等に溶解させてもよいが、通常は金属化合物を用いる。具体的には、例えば酸性溶液に対しては金属塩を用い、アルカリ溶液に対しては金属水酸化物を用いる。

- 25 酸性溶液等に溶解させる金属イオンの濃度は、特に限定されるものではなく、通常、酸性溶液等に対し 1 重量%～5 重量%（金属塩の重量）濃度とすればよい。1 重量%未満では十分な効果が得られ

難しい一方、溶解度との関係から5重量%以上の溶解は容易でないからである。

なお、酸性溶液等を加温することにより高濃度に溶解させるのも好ましい。このことについては後記する。

- 5 ところで、第Ⅱ発明群にかかる合金活性化処理工程においては、合金の表面を強酸で処理して電気化学反応に好適な状態を形成し、この状態を悪化させないで合金処理を終了させること等を目的としてpH処理過程においてアルカリ添加を行う。したがって、アルカリ溶液の添加後の酸性溶液pHの如何は、水素吸蔵合金の電気化学特性に大きく影響する。このため、アルカリ添加により十分な効果を
- 1 0 得るために次のようにするのがよい。

- すなわち、酸性溶液とアルカリ溶液の双方に金属イオンを含有させてない場合には、アルカリ溶液の添加により酸性溶液pHを好ましくは7～pH12とする。この範囲であると、初期充電内圧と高
- 1 5 率放電特性の双方を向上させることができるからである。

- 他方、酸性溶液および／またはアルカリ溶液に金属イオンを含有させた場合においては、アルカリ溶液の添加により酸性溶液pHを好ましくはpH12以上とする。酸性溶液に合金由来の金属以外の金属を溶存させた条件下では、アルカリ溶液の添加により酸性溶液
- 2 0 pHを一気にpH12以上した場合において、高率放電特性を向上させる効果が大きく、かつ初期充電における内圧特性pを低下させることもないからである。なお、この詳細は後記実施例で明らかに

- また、第Ⅱ発明群にかかる合金活性化処理工程においては、アル
- 2 5 カリ溶液を添加後の処理液の温度を65℃以上とするのが好ましい。処理液の温度を65℃以上とすると、処理液に溶出している希土類元素等の金属と、添加したアルカリ（水酸化物イオン）との反応

速度が大きくなり、一層好適な多孔質の水酸化物の層が合金表面に形成できるからである。

更に、第Ⅱ発明群にかかる合金活性化処理工程においては、65℃以上に加温した金属含有酸性溶液および／またはアルカリ溶液を使用するのがよい。65℃以上に加温した酸性溶液等であると、より多くの金属イオンを溶解させることができ、合金表面の改質効果が増強するからである。特に、アルカリ溶液に金属イオンを含有させる場合においては、ニッケルやコバルト等の金属はアルカリ溶液に対する溶解度が小さいので、加温が有効となる。加えて、予め加温された溶液であると、アルカリ溶液の添加と同時に速やかに酸性溶液（処理液）中の金属（希土類元素等の金属および酸性溶液に溶存させた金属）とアルカリ（およびアルカリ溶液に溶存させた金属）との反応が進行する。よって、電気化学的活性に優れた多孔質な金属リッチ層が形成できるからである。

1 5 なお、水素吸蔵合金を酸性溶液に浸漬・洗浄した場合、化学反応熱等により酸性溶液の温度は30～35℃程度に上昇するが、65℃以上とするためには通常、外部から熱を加える必要がある。また、通常の大気圧では酸性溶液温度を100℃以上にすることができないし、またその必要もないので、一般には65℃以上で100℃未
2 0 満の温度に加温する。この場合酸性溶液を沸騰させるのは、液の蒸発等が生じるので好ましくない。

第Ⅱ発明群にかかる酸性溶液の酸成分としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸等が使用でき、アルカリ溶液のアルカリ成分としては、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムなどが使用できる。

2 5 また、第Ⅱ発明群にかかる酸処理法は各種のアルカリ二次電池用水素吸蔵合金に適用可能であり、例えば希土類系、チタン系、ジル

コニウム系、マグネシウム系等の水素吸蔵合金に適用可能である。

(3) 第Ⅲ発明群

第Ⅲ発明群の発明の一つは、ミッシュメタルからなるA成分と、
5 ニッケル、コバルトの少なくとも1つを含むB成分とで組成された
A B_x 型の水素吸蔵合金を電極活物質とする水素吸蔵合金電極にお
いて、

前記水素吸蔵合金は、酸性溶液で表面処理されて、合金の最表面
から80 Åまでの表層部と、前記表面部より内側の本体部が形成さ
1 0 れており、前記表層部におけるA成分とB成分との原子比 x が、 $3.1 \leq x \leq 6.5$ であり、前記本体部におけるA成分とB成分との
原子比 x が、 $4.4 \leq x \leq 5.4$ であり、かつ前記表層部にお
ける原子比 x と前記本体部における原子比 x とが相違することを特徴
とする。以下、この発明を第ⅢA発明とする。

1 5 この構成にかかる水素吸蔵合金は、図2に示すように、本体部と
、この本体部を覆う80 Åの厚さの表層部からなる二層構造をして
いる。そして、この二層構造は、負極活物質原料である水素吸蔵合
金を酸性溶液で表面処理することによって形成されたものであり、
具体的には、本体部のA成分とB成分の組成比 B/A （この組成比
2 0 B/A は原子比 x と同義である）が $4.4 \leq (B/A) \leq 5.4$ で
あるのに対し、表層部の前記組成比は、酸処理により変更せられて
、 $3.1 \leq (B/A) \leq 6.5$ となっており、かつ本体部と表層部
の組成比は、上記範囲内において互いに相違している。

このような構造になるように酸処理された水素吸蔵合金は、合金
2 5 表面の性状が改質されて電気化学的活性度が高い状態になっている
。よって、このような構造の水素吸蔵合金を用いた水素吸蔵合金電
極でアルカリ二次電池を構成した場合、充放電の初期における電池

容量が大きく、電池内圧の上昇が少ないものとなる。

なお、酸処理により水素吸蔵合金の表面の性状が好適に改質されたものであるか否かは、上記したような二層構造を有するか否かで把握できるが、仮に上記構成以外の方法で水素吸蔵合金を二層構造にしても特段の意味はなく、十分な電気化学的活性度を有する水素吸蔵合金が得られない。

ところで、本体部の原子比 x を $4.4 \leq x \leq 5.4$ に規定したのは、この原子比の水素吸蔵合金であると、酸処理により初期放電特性や初期内圧特性に優れた水素吸蔵合金とできるからである。また、このような元素組成を有する水素吸蔵合金に対し、表層部の原子比 x が $3.1 \leq x \leq 6.5$ となる範囲で酸処理を施したのは、この範囲内で水素吸蔵合金の表層を改質すると、水素吸蔵合金の諸物性に悪影響を及ぼすことなく、水素吸蔵合金の表面を水素が効率よく吸蔵できるような性状、すなわち電気化学的活性度の高い状態に改質できるからである。また、上記構成において、酸処理により合金組成を変化させるのは、合金の最表面から 80 \AA までの極薄い表層部分であるが、この理由は、最表面から 80 \AA までの極薄い表層部分の性状を改質すれば十分に効果が得られる一方、 80 \AA を超える厚さにまで酸処理を及ぼした場合、合金バルクにまで到達する距離が長くなり、水素吸蔵能力を低下させることになるからである。

なお、酸処理により合金の最表面から 80 \AA までの極薄い表層部の組成を変化させても、合金全体に占める表層部のウェイトは極めて小さいので、合金全体の組成比（原子比 x ）は殆ど変動しない。

例えば直径 80 \mu m の水素吸蔵合金の場合であれば、前記表層部の厚みは本体部の厚みの約 $1/1000$ に過ぎない。つまり、原子比 x が $4.4 \leq x \leq 5.4$ の AB_x 型の水素吸蔵合金に対し酸処理を

施して、表層部の原子比 x を $3.1 \leq x \leq 6.5$ にすれば、実質的に本体部の原子比 x が $4.4 \leq x \leq 5.4$ で、表層部の原子比 x が $3.1 \leq x \leq 6.5$ であり、かつ本体部と表層部との原子比 x が相違する第Ⅲ A 発明にかかる水素吸蔵合金（活性化された水素吸蔵合金）が得られる。

上記第Ⅲ A 発明においては、 AB_x 型のミッシュメタル系の水素吸蔵合金に含有される B の元素として、ニッケルやコバルトと共に、ミッシュメタル系水素吸蔵合金が一般に含有している公知の元素を含有させることができる。具体的には例えば、アルミニウム、マンガン、ホウ素、バナジウム、タングステン、モリブデン等の元素を含有させることができる。

上記第Ⅲ A 発明にかかる水素吸蔵合金電極は、ミッシュメタルからなる A 成分と、ニッケル、コバルトの少なくとも 1 つを含む B 成分とで組成された AB_x 型の水素吸蔵合金を、初期 pH が $0.7 \sim 1.8$ の範囲の酸性溶液中で処理する第一処理ステップと、第一の処理ステップにおける表面処理により、前記酸性溶液中の pH が $2 \sim 6$ の範囲に上昇したときに、当該酸性溶液にアルカリ溶液を添加する第二の処理ステップと、を備えた水素吸蔵合金電極の製造方法により製造できる。

この製造方法によると、第一処理ステップにおいて、水素吸蔵合金の表面における酸化物等の被膜が十分に除去される。そして、酸性溶液の pH が $2 \sim 6$ の範囲に上昇したときに、アルカリ溶液を添加する第二処理ステップにおいて、水素吸蔵合金成分の溶出が適度に制御されるので、水素吸蔵合金の表層の状態が合金内部における状態と同じように活性度の高い状態に改質される。したがって、この酸処理法で調製した水素吸蔵合金を用いて水素吸蔵合金電極を製造すると、水素吸蔵合金の表面における導電性が低下することがな

く、合金活性が向上するので、この電極をニッケル-水素二次電池等のアルカリ二次電池の負極に使用した当初から、負極に水素が効率良く吸蔵される。つまり、充放電のサイクル初期における電池容量が高いと共に、電池内圧の上昇が少ない二次電池となすことができる。

ここで、上記構成において、初期 pH が 0.7 ~ 1.8 の範囲の酸性溶液中で水素吸蔵合金を処理するようにしたのは、酸性溶液の初期 pH が 0.7 より低いと、水素吸蔵合金の溶解が急激に生じ、不均一な溶解となり、この結果、水素吸蔵合金の電気化学的特性が低下するからである。その一方、酸性溶液の初期 pH が 1.8 より高いと、水素吸蔵合金の表面における酸化物等の被膜が十分に除去することができなくなる。

また、上記構成におけるアルカリ添加量としては、pH が 1.4 以上のアルカリ溶液を前記酸性溶液に対して 5 ~ 25 % 添加するのが好ましい。アルカリ添加量が少ないと、水素吸蔵合金における成分の溶出を十分に制御することができなくなる一方、その量が多くなり過ぎると、水素吸蔵合金の表面に多くの水酸化物が生成されて、水素吸蔵合金表面の導電性が低下するからである。

更に、前記酸性溶液には、好ましくはニッケル化合物とコバルト化合物の少なくとも 1 種を含有させるのがよい。水素吸蔵合金をニッケル化合物とコバルト化合物の少なくとも 1 種を含む酸性溶液中で処理すると、水素吸蔵合金の表面における酸化物等の被膜が除去でき、かつ水素吸蔵合金の表面におけるニッケルやコバルトの溶出が抑制されると共に、この酸性溶液の pH が上昇したとき、水素吸蔵合金の表面に上記ニッケルやコバルトを析出させることができ、これにより、水素吸蔵合金の表面が、活性度の高いニッケルやコバルトが多く存在する性状に改質できるからである。

第Ⅲ発明群のもう一つの発明は、次の特徴を有する。すなわち、ジルコニウム、チタンの少なくとも１つを含むＡ成分と、少なくともニッケルを含むＢ成分とで組成された AB_x 型のラーベス相系の

5 水素吸蔵合金を電極活物質とする水素吸蔵合金電極において、

前記水素吸蔵合金は、酸性溶液で表面処理されて、合金の最表面から 80 \AA までの表層部と、前記表層部より内側の本体部が形成されており、前記表層部におけるＡ成分とＢ成分との原子比 x が、 $1.5 \leq x \leq 3.5$ であり、前記本体部におけるＡ成分とＢ成分との

10 原子比 x が、 $1.8 \leq x \leq 2.2$ であり、かつ前記表層部における原子比 x と前記本体部における原子比 x とが相違することを特徴とする。以下、この発明を第ⅢＢ発明と称する。

この第ⅢＢ発明においても、 AB_x 型のラーベス相系の水素吸蔵合金を酸性溶液中において処理し、その最表面から 80 \AA の内部ま

15 でにおける上記Ａ成分とＢ成分との原子比 x （組成比（ B/A ）と同義）が $1.5 \sim 3.5$ の範囲になるようにし、本体部の原子比 x が、 $1.8 \leq x \leq 2.2$ となるようにすると、上記したミッシュメタル系の水素吸蔵合金電極の場合と同様、活性度に優れた水素吸蔵合金となり、このような水素吸蔵合金を、ニッケル－水素二次電

20 池等のアルカリ二次電池の負極に使用した場合、初期充放電から、この水素吸蔵合金内に水素が効率良く吸蔵されるので、初期における電池容量が向上する共に、電池内圧の上昇が少ない二次電池が得られる。

この第ⅢＢ発明において、 AB_x 型のラーベス相系の水素吸蔵合

25 金に含有される上記Ｂの元素としては、ニッケルに加え、ラーベス相系の水素吸蔵合金において一般に含有される公知の元素を含有させることができる。具体的には、例えば、コバルト、バナジウム、

マンガン、銅、鉄等の元素を含有させることができる。

なお、この第Ⅲ B 発明において、本体部の原子比 x を $1.8 \leq x \leq 2.2$ の範囲に規定した理由、表層部の原子比 x を $1.5 \leq x \leq 3.5$ の範囲に規定した理由は、および表層部の厚みを 80 \AA にした理由については、上記第Ⅲ A 発明の場合と同様であり、ジルコニウム、チタンの少なくとも1つを含む A 成分と、少なくともニッケルを含む B 成分とで組成された AB_x 型のラーベス相系の水素吸蔵合金においては、上記のように規定した水素吸蔵合金において高い電気化学的活性度が得られるからである。

1 0 更に、原子比 x が $1.8 \leq x \leq 2.2$ の範囲である AB_x 型のラーベス相系水素吸蔵合金に対し酸処理を施して、表層部の原子比 x を $1.5 \leq x \leq 3.5$ にすれば、実質的に本体部の原子比 x が $1.8 \leq x \leq 2.2$ で、表層部の原子比 x が $1.5 \leq x \leq 3.5$ であり、かつ本体部と表層部との原子比 x が相違する第Ⅲ B 発明にかかる水素吸蔵合金（活性化された水素吸蔵合金）が得られる点について

1 5 も、上記第Ⅲ A 発明の場合と同様である。

このような第Ⅲ B 発明にかかる水素吸蔵合金電極は、次の方法により製造できる。

すなわち、ミッシュメタルからなる A 成分と、ニッケル、コバルトの少なくとも1つを含む B 成分とで組成された AB_x 型の水素吸蔵合金を、初期 pH が $0.7 \sim 1.8$ の範囲の酸性溶液中で処理する第一処理ステップと、前記第一の処理ステップにおける表面処理により、前記酸性溶液の pH が $2 \sim 6$ の範囲に上昇したとき、当該酸性溶液にアルカリ溶液を添加して当該酸性溶液の pH 上昇を加速

2 0 する第二の処理ステップと、を備える水素吸蔵合金電極の製造方法

2 5 により製造できる。

この製造方法において、初期 pH が $0.7 \sim 1.8$ の酸性溶液を

使用する理由、及び前記酸性溶液のpHが2～6の範囲に上昇したときにアルカリ溶液を添加する理由については、上記ミッシュメタル系の水素吸蔵合金電極の場合と同様である。

また、この製造方法においても、前記酸性溶液として、ニッケル化合物とコバルト化合物の少なくとも1種を含む金属イオン含有酸性溶液を用いることができ、更に前記第二の処理ステップで使用するアルカリ溶液として、pH14以上のアルカリ水溶液を用いることができる。そして、このアルカリ水溶液は、前記酸性溶液に対し5～25重量%添加することができるが、これらの理由についても上記ミッシュメタル系の水素吸蔵合金電極の場合と同様である。

(4) 第IV発明群

第IV発明群の発明は、少なくともニッケルとコバルトとを含有する水素吸蔵合金を電極活物質とする水素吸蔵合金電極において、

上記水素吸蔵合金は、その表面にアルカリ土類金属の酸化物又は水酸化物、銅の酸化物又は水酸化物、コバルトの酸化物または水酸化物よりなる群から選択される少なくとも1種以上の化合物からなる被膜を有するものであることを特徴とする。

この構成によると、水素吸蔵合金の表面に形成された上記被膜が、合金表面を保護する保護膜として機能して、電極の製造工程中に水素吸蔵合金の表層におけるニッケルやコバルト等の活性な部位が空気等によって酸化されるのを抑制する。そして、水素吸蔵合金表面に形成されたこの被膜は、電池構成後においてアルカリ電解液により容易に溶解され、除去される性質を有する。

よって、このような被膜により表層の活性な部位が保護された水素吸蔵合金を用いてアルカリ二次電池を構成すれば、電池構成後にこの被膜がアルカリ電解液に溶解される結果、水素吸蔵合金の表面にニッケルやコバルトの活性部位が出現し、このような水素吸蔵合

金は充放電の初期から水素を効率よく吸蔵できるので、電池組み立て後の初期の段階から十分に高い電気化学的な活性を発揮する。

特に、上記被膜が銅の酸化物もしくは水酸化物、またはコバルトの酸化物もしくは水酸化物で形成されている場合、合金表面の導電性が一層高まり、電池内圧特性、初期充放電特性、低温放電特性が向上すると共に、高い放電電流における放電特性である高率放電特性が顕著に向上する。

なお、上記アルカリ土類金属とは、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム、ベリリウム、またはマグネシウムから選択される何れかの元素をいう。

ところで、水素吸蔵合金表面の被膜が薄すぎると、水素吸蔵合金の表面におけるニッケルやコバルトの空気酸化等を十分に抑制することができない一方、被膜が厚過ぎると、この被膜が電池中のアルカリ電解液によってうまく溶解されずに残るため、初期の活性度が低下する。

このため、水素吸蔵合金の表面に形成する被膜は、適正な厚みとする必要があり、この被膜がアルカリ土類金属の酸化物もしくは水酸化物、または銅の酸化物もしくは水酸化物からなる被膜である場合には、被膜厚みを好ましくは15～50 nmとし、より好ましくは前記被膜がアルカリ土類金属の酸化物もしくは水酸化物であるときには、被膜厚みを20～45 nmとし、前記被膜が銅の酸化物もしくは水酸化物からなるときには、被膜厚み20～42 nmとする。更に、前記被膜がコバルトの酸化物もしくは水酸化物からなる被膜である場合には、好ましくは被膜厚みを5～50 nm、より好ましくは7～48 nmとする。

上記第IV発明群にかかる水素吸蔵合金電極は、次の製造方法により製造できる。

すなわち、少なくともニッケルとコバルトとを含有する水素吸蔵合金を、アルカリ土類金属の塩、銅の塩、コバルトの塩よりなる群から選択した1つ以上の化合物を溶解した金属イオン含有酸性溶液中に浸漬して表面処理する表面処理工程を備える水素吸蔵合金電極の製造方法により製造することができる。

この構成であると、水素吸蔵合金の活性度を低下させている合金表面の酸化物や水酸化物が、酸性溶液中に溶出することにより除去される。この溶出に伴い次第に酸性溶液のpHが上昇するが、pHが所定域に上昇すると、酸性溶液に溶存していたアルカリ土類金属等の金属が析出し、これが合金表面に沈着して被膜が形成される。

ここで、酸性溶液に溶存させる金属塩の量としては、アルカリ土類金属の塩や銅の塩の場合には、酸性溶液に対し1～5重量%の範囲の添加量とする。他方、酸性溶液に溶存させる金属塩が、コバルトの塩であり、且つこのコバルトの塩が水酸化コバルトである場合には、酸性溶液に対し0.3～1.0重量%の範囲の添加量とするのが好ましい。この添加量であると、水素吸蔵合金の表面に適当な厚みの被膜が形成できるからである。

更に、上記酸性溶液の初期pHの範囲を如何に設定するかにより、上記被膜の性状が左右される。よって、初期pHは適正に設定する必要がある、酸性溶液の初期pHが低すぎると、合金を組成する希土類元素等が溶液中に多量に溶出し、酸性溶液中の金属イオン（合金由来の金属イオン）の濃度が高まる。その結果、pHがある段階に達すると、これらの金属が大量に析出して水素吸蔵合金の表面に強固な被膜を形成する。そして、希土類元素等の水酸化物はアルカリ電解液に溶解しにくいこともあり、このような水素吸蔵合金を用いた場合、初期における電気化学的な活性度が悪くなるので好ましくない。その一方、初期pHが高すぎると、酸処理効果が十分に

得られなくなると共に、水素吸蔵合金の表面に形成される被膜が薄く弱いものとなる。よって、水素吸蔵合金の表面におけるニッケルやコバルトの酸化を十分に抑制することができなくなるので好ましくない。

- 5 更に、好ましい初期 pH の範囲は、溶存させる金属塩の種類によっても異なる。したがって、溶存させる金属塩の種類によって初期 pH を変えるのが好ましい。具体的には、アルカリ土類金属の塩や銅の塩の場合、酸性溶液における初期の pH としては、好ましくは 0.7 ~ 2.0 の範囲にする。また、水酸化コバルトの場合には、
- 1 0 酸性溶液における初期の pH としては、好ましくは 0.5 ~ 1.5 の範囲にする。

- 上記のような水素吸蔵合金電極を製造するにあたって使用する水素吸蔵合金としては、ニッケルとコバルトの他にアルミニウムが含有されたものを用いることができる。アルミニウムが含有された水素吸蔵合金に対し上記のような酸性溶液で表面処理した場合、合金を組成するアルミニウムが酸性溶液中に溶出して、水素吸蔵合金の表面積を増加させると共に、水素吸蔵合金の表面に活性なニッケルやコバルトが多く現れるようになる。また、このアルミニウムとコバルトとが化合物を形成して、ニッケルやコバルトの活性部位が空
- 1 5
- 2 0 気等によって酸化されるのを抑制する。つまり、一層、水素吸蔵合金電極における充放電サイクル初期における活性度を向上させることができる。

図面の簡単な説明

- 2 5 第 1 図は、水素吸蔵合金を酸性溶液で処理した場合における酸性溶液（処理液）の pH 上昇パターンを示すグラフである。

第 2 図は、本発明群を適用した水素吸蔵合金の二層構造を示す模

式図である。

第 3 図は、第 II 発明群における、アルカリ溶液投入時の処理液 pH と電池の初期充電内圧 p 及び高率放電特性値の関係を示すグラフである。

5 第 4 図は、第 II 発明群における、アルカリ溶液投入後の処理液 pH と電池の初期充電内圧 p 及び高率放電特性値の関係を示すグラフである。

第 5 図は、第 II 発明群において、処理液中に金属イオンを含有させる合金活性化処理法の有効性を示すグラフである。

1 0 第 6 図は、第 II 発明群における、処理液中に含有させる金属イオンの種類と高率放電特性との関係を示すグラフである。

第 7 図は、第 II 発明群における、金属イオン含有アルカリ溶液の投入後の処理液 pH と高率放電特性との関係を示すグラフである。

第 8 図は、第 I ～第 IV 発明群における実施例で用いたニッケル
1 5 水素二次電池の構造を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

上記した一群の発明の具体的内容を順次実施例に基づいて説明する

2 0 (1) 第 I 発明群における実施例

以下では、第 I 発明群にかかる合金活性化処理法を適用し作製した水素吸蔵合金電極と、従来方法で作製した水素吸蔵合金との電気化学的特性の比較検討により、第 I 発明群の内容およびその優位性を明らかにした。

2 5 水素吸蔵合金粉末の作製

市販のミッシュメタル (Mm; La, Ce, Nd, Pr 等の希土類元素の混合物)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、アルミ

ニウム (Al)、マンガン (Mn) を原材料とし、それぞれが元素比で 1 : 3.4 : 0.8 : 0.2 : 0.6 の割合となるように混合し、高周波溶解炉を用いて組成式 $MmNi_{3.4}Co_{0.8}Al_{0.2}Mn_{0.6}$ の水素吸蔵合金インゴットを作製した。この水素吸蔵合金インゴット
5 に対し、1000℃・10時間のアニール処理を行った。

次いで、前記水素吸蔵合金インゴット 1Kg を、水 1 リットルを用いてボールミルで粉碎し、前記水素吸蔵合金インゴットを平均粒径 50 μm の水素吸蔵合金となした。この水素吸蔵合金を合金 M1 とする。

10 酸処理

初期 pH が 0.5、1、2、3、4 の 5 通りの塩酸水溶液を用意しそれぞれに水酸化ニッケルを 1 重量% 溶解して、ニッケルイオンの溶存された金属イオン含有酸性溶液を調製した。他方、初期 pH 1 の塩酸水溶液を 4 つ用意し、各々に水酸化コバルト、水酸化銅、
15 水酸化ビスマスの何れか 1 つを 1 重量% 溶解し、溶存する金属イオンの種類が異なる 4 通りの金属イオン含有酸性溶液を調製した。更に、初期 pH 1 の塩酸水溶液に対し水酸化ニッケルと水酸化アルミニウムをそれぞれ 1 重量% 溶解した金属イオン含有酸性溶液を調製した。

20 表 1-1 に、上記で調製した各酸性溶液の内容を一覧表示した。なお、初期 pH とは、水素吸蔵合金を浸漬する前の酸性溶液の pH (合金を浸漬した当初の pH でもある) をいう。

次に、上記各酸性溶液を用いて前記合金 M1 に対し表面処理を行った。表面処理は、合金 M1 に対し等重量の酸性溶液を加え、攪拌
25 混合機で酸性溶液 pH が 7 になるまで攪拌する方法により行った。この後、このようにして金属イオン含有酸性溶液で表面処理したこの水素吸蔵合金を精製水で洗い乾燥して、第 I 発明群にかかる水素

吸蔵合金 No. 1 ~ 9 とした (表 1-1 参照)。

他方、金属イオンを含まない初期 pH 1 の塩酸液で表面処理した水素吸蔵合金 (No. 11)、酸処理を全く行わない水素吸蔵合金 (No. 12) を、比較例として用意した。更に、金属イオンの作用効果を検証するための比較例として、金属イオン含有酸性溶液で表面処理を全く行わない代わりに、電解メッキ法により上記合金 M1 に対し 3 wt% のニッケルメッキを施した合金 M2 (No. 10) を別途に用意した。

なお、便宜上、以後の説明では酸処理を全く行わなかった水素吸蔵合金 No. 10、12 も「処理済合金」に含める。また、以下では、水素吸蔵合金の浸漬された酸性溶液を特に「処理液」と称する場合がある。

処理合金の電池化学特性試験

15 上記各処理済合金を負極活物質とし、以下の方法により試験セル及びニッケル・水素二次電池を作製し、各種処理済合金の電気化学的特性 (高率放電特性値およびサイクル特性値) を測定した。そして、これらの測定結果に基づいて、酸性溶液の調製条件の違いと電気化学的特性の関係を明らかにした。

20 <高率放電特性の測定方法>

高率放電特性を測定するための試験セルを、次のようにして作製した。

各種合金粉末 1 g に、導電剤としてカルボニルニッケル 1.2 g、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン粉末 0.2 g とを加えて混練し合金ペーストを調製した。この合金ペーストをニッケルメッシュで包み、プレス加工して水素吸蔵合金電極 (負極) を作製した。この水素吸蔵合金電極と、この電極より十分に容量の大きい公

知の焼結式ニッケル電極（正極）とを容器内に配置し、電解液として水酸化カリウムを過剰量入れた後、容器を密閉して試験セルとした。

この試験セルを用い、水素吸蔵合金 1 g 当たり 50 mA の電流値
 5 (50 mA / g - 合金) で 8 時間充電し、1 時間休止した後、200 mA / g - 合金の電流値で放電終止電圧が 1.0 V に達するまで放電し、この時の放電容量 (CH) を測定した。この後、放電を 1 時間休止して試験セルの電圧を回復させたのち、更に 50 mA / g - 合金の電流値で放電終止電圧が 1.0 V に達するまで放電し、こ
 10 の時の放電容量 (CL) を測定した。CH 及び CL を用い、数式 1 に従って各処理済合金の電気化学的活性度 (%) を算出し、この値を高率放電特性値とした。

$$\text{高率放電特性値 (活性度 \%)} = 100 \times CH / (CH + CL)$$

15 ... 数式 1

〈サイクル特性の測定方法〉

サイクル特性は、ニッケル・水素二次電池を用い測定した。ニッケル・水素二次電池は次のようにして作製した。合金粉末に、結着
 20 剤としてポリテトラフルオロエチレン粉末を 5 重量 % 加え混練して合金ペーストとなした。このペーストをパンチングメタルからなる集電体の両面に塗着した後、プレスして水素吸蔵合金電極を作製した。次いで、この電極（負極）と、この電極より容量の小さい公知の焼結式ニッケル電極（正極）とを、セパレータを介して巻回し、
 25 渦巻型電極体となした。この渦巻型電極体を外装缶に挿入し、さらにこの外装缶に 30 重量 % 水酸化カリウム水溶液を注液し、その後外装缶を密閉した。このようにして、理論容量 1000 mAh の円

筒形ニッケル・水素二次電池を作製した。このニッケル・水素二次電池の構造を図 8 に示した。

図 8 において、1 はニッケル正極、2 は水素吸蔵合金負極、3 はセパレータであり、1 ~ 3 はスパイラル状に巻回された状態で電池缶 4 内に収容されており、更にこの電池 4 内には、30 重量% 水酸化カリウム水溶液からなるアルカリ電解液が注液されている。

ここで、前記正極 1 は正極リード 5 を介して正極蓋 6 に接続され、他方、負極 2 は負極リード 7 を介して電池缶 4 に接続されている。更に電池缶 4 と正極蓋 6 とは、絶縁パッキン 8 により電氣的に分離されている。正極蓋 6 と正極外部端子 9 との間には、コイルスプリング 10 が設けられており、電池の内圧が異常に上昇した場合に、このコイルスプリング 10 が圧縮されて電池内部のガスが大気中に放出されるようになっている。

このような構造のニッケル・水素二次電池に対し、先ず、100 mA で 16 時間充電し、1 時間休止した後、200 mA で放電終止電圧が 1.0 V になるまで放電し、更に 1 時間休止するというサイクルを室温で 3 サイクル繰り返す方法により、活性化処理を行った。次いで、この活性化処理後の二次電池に対し、1500 mA で 48 分充電し、1 時間休止した後、1500 mA で放電終止電圧が 1.0 V になるまで放電し、更に 1 時間休止するというサイクルを繰り返した。そして、放電容量が 500 mAh 以下に達するまでのサイクル回数を測定し、このサイクル回数をサイクル特性値（電池寿命値）として、各合金のサイクル特性を評価した。

各種水素吸蔵合金における結果を、合金処理条件とともに表 1-1 に示した。

また、水素吸蔵合金を金属イオン含有酸性溶液で処理した場合（No. 9 を例とする）における溶液 pH の変化を図 1 に模式的に示

した。

5

1 0

1 5

2 0

2 5

(表1-1)

処理合金又は試験電池のNo.	水素吸蔵合金の処理条件			電池特性	
	使用した合金	酸性溶液（塩酸水溶液）			
		初期pH	金属イオンの種類	高率放電特性（％）	サイクル特性（サイクル寿命）
1	M1	0.5	ニッケル	85	1400
2	〃	1	ニッケル	85	1400
3	〃	2	ニッケル	83	1300
4	〃	3	ニッケル	82	1200
5	〃	4	ニッケル	65	1000
6	〃	1	コバルト	85	1400
7	〃	1	銅	78	1200
8	〃	1	ビスマス	78	1200
9	〃	1	ニッケル、アルミニウム	89	1500
10	M2	処理せず		60	1000
11	M1	1	無添加	72	1100
12	M1	処理せず		60	917

* 金属イオンの濃度；金属塩として1重量%/酸性溶液
 **M2は；M1にニッケルメッキを施したもの。

表1-1 から次のことが明らかとなる。第 I 発明群にかかる金属イオン含有酸性溶液で表面処理した No. 1～9 は、何れも比較例である No. 10～11 に比べ、高率放電特性及びサイクル特性ともに優れていた。但し、No. 1～5 の比較から明らかな如く、酸性溶液の初期 pH が 4 の No. 5 は、No. 1～4 に比べて高率放電特性及びサイクル特性が顕著に悪くなった。このことから、酸性溶液の初期 pH は 3 以下とする必要があることが判る。

また、初期 pH が同じで、金属イオンの種類のみが異なる No. 2、No. 6～9 の各々の結果の比較から、銅イオン又はビスマスイオンを含有する酸性溶液よりも、ニッケルイオン又はコバルトイオンを含有する酸性溶液の方が、良好な電池特性が得られた。更に、ニッケルイオンとアルミニウムイオンを含有する No. 9 において、一層良好な結果が得られた。このことから、酸性溶液に含ませる金属イオンとしては、好ましくはニッケルイオン及びコバルトイオンを用いるのがよい。また、より好ましくはアルミニウムイオンを他の金属イオンと併用して用いるのがよいことが判る。

以上の結果を更に詳細に解析する。

酸性溶液での表面処理を全く行わなかった No. 12 と、金属イオンを含まない酸性溶液で表面処理した No. 11 との比較、及び No. 11 とこの酸性溶液に金属イオンを含有させた No. 2、No. 6～9 との比較において、水素吸蔵合金を酸性溶液で表面処理すると電気化学的特性が向上するが、この酸性溶液に金属を溶解させた場合、一層顕著に電気化学的特性が向上することが判る。他方、No. 12 とニッケルメッキした No. 10 との比較から、メッキ法により合金表面に金属層を形成しても、殆ど電池特性が向上しないことが判る。

図 1 に示したごとく、水素吸蔵合金を強酸（初期 pH 0.5）で

洗浄した場合、表面処理の進行につれ酸性溶液（処理液）のpHが上昇するが、以下ではこのことを踏まえて上記表1-1の結果を考察する。

合金を酸性溶液で表面処理した場合、酸性溶液のpHが0.5～4域においては、合金成分（希土類元素、ニッケル、コバルト等、またはこれらの酸化物、水酸化物）が酸性溶液の水素イオンと反応し酸性溶液中に溶出する。ここで、合金の各成分の溶解度や溶出速度は一様でない。よって、この溶出により合金表面に凹凸部が形成され、合金の比表面積が増加し、また金属酸化物等の溶出により合金表面にニッケルやコバルトの単離層が出現することになる。

一方、合金成分と水素イオンの反応が進行し酸性溶液pHがpH4～6域に上昇すると、金属の溶解度が減少する。よって、酸性溶液中に溶解していたニッケルイオンやコバルトイオン等が、主に合金の凹凸部（金属単離層部分）に再析出し沈着する。この析出・沈着により、合金表面の金属単離層の厚みが増加する。この結果、水素吸蔵合金の高率放電特性やサイクル特性が向上することになる。なぜなら、凹凸が多いほど、合金の比表面積が大きくなり電気化学的反応面積が増加するので酸素ガス吸収性能（→サイクル特性に繋がる）及び高率放電特性が良くなる。また、合金表面の金属単離層（ニッケル層、コバルト層）はガス吸収反応及び放電反応の触媒性に富むので、さらに電極特性が向上する。

ここにおいて、第I発明群にかかる金属イオン含有酸性溶液は、コバルトやニッケルなどの金属イオンを含んでいるので、金属イオンを含まない酸性溶液で表面処理する場合に比べ、pH4～6域における金属の析出量が多くなる。よって、合金表面の凹凸が大きくなり、また金属単離層（触媒層）の厚みが一層厚くなるので、その結果として高率放電特性やサイクル特性が一層顕著に向上する。

なお、上述のことは、合金表面に金属を直接メッキする方法を用いた No. 10 と、No. 12 の比較結果により裏付けられる。即ち、メッキ法を用いた場合であっても合金表面に金属層を形成できるが、メッキ法では金属が合金表面に均一に付着するため、金属表面の凹凸が縮小する。このため、水素吸蔵合金の表面がニッケルリッチになっても高率放電特性やサイクル特性の向上効果がないものと考えられる。

また、ニッケルイオンとアルミニウムイオン含有の酸性溶液を用いて表面処理した合金 No. 9 で最も良好な結果が得られたのは、次の理由によると考えられる。アルミニウムイオンは pH 4 ~ 6 域において、pH 緩衝能を有するので、酸性溶液の pH を 4 ~ 6 の範囲に長く留め、酸性溶液から金属がより多く析出するように作用する。この結果、合金表面の金属単離層の厚みが増加するので、水素吸蔵合金の電気化学的活性度が向上する。

以上により、第 I 本発明群にかかる合金活性化処理工程を備えた水素吸蔵合金電極の製造方法によると、水素イオンと合金成分との反応に伴う酸性溶液の pH の上昇過程において、予め酸性溶液に溶存させた金属が析出し水素吸蔵合金の表面に沈着して、合金表面を電気化学反応が好適に行える性状に改質でき、高率放電特性やサイクル特性に優れた水素吸蔵合金電極が得られることが実証できた。

(2) 第 II 発明群における実施例

第 II 発明群は、酸処理の過程で酸性溶液にアルカリ溶液を添加することを特徴とする。以下、このような特徴を有する第 II 発明群の発明の具体的内容を、アルカリ添加を行う酸処理法とアルカリ添加を行わない酸処理法との比較において説明する。

〔実施例Ⅱの1〕

実施例Ⅱの1は、金属イオンを含有しない酸性溶液を用いた場合における例である。

水素吸蔵合金粉末の作製

- 5 前記第Ⅰ発明群と同様な方法で作製した。すなわち、市販のミッシュメタル（Mm：La，Ce，Nd，Pr等の希土類元素の混合物）、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）、アルミニウム（Al）、マンガン（Mn）を原材料とし、それぞれが元素比で1：3.4：0.8：0.2：0.6の割合となるように混合し、高周波溶解炉を用
- 10 いて組成式 $MmNi_{3.4}Co_{0.8}Al_{0.2}Mn_{0.6}$ の水素吸蔵合金インゴットを作製した。このインゴットに対し、1000℃・10時間のアニール処理を行った。このインゴット1Kgに対し水1リットルを加えボールミルで粉砕して、平均粒径50μmの水素吸蔵合金粉末を作製した。

15 酸処理

- 酸性溶液（金属イオン無添加）として、初期pHが0.5、1、2、3の4通りの塩酸水溶液を用意した。また、アルカリ溶液（金属イオン無添加）として、10規定の水酸化カリウム水溶液を用意した。次に上記水素吸蔵合金粉末と上記塩酸水溶液とを1：1の重
- 20 量比で攪拌混合機に入れ、酸性溶液（処理液）のpHをモニターしながら攪拌し、処理液pHが所定値に達したとき、所定量の水酸化カリウム水溶液を添加した。その後更に攪拌を続け、処理液のpH値が安定したところで攪拌を止め、水素吸蔵合金を取り出した。この水素吸蔵合金を精製水で洗い乾燥して処理済合金A1～A12を
- 25 得た。なお、これらの操作は全て室温（約25℃）で行った。

ここで、上記処理液pHの所定値とは、後記表2-1の「アルカリ添加時の処理液pH」に示すpH2、4、5、7の夫々であり、上

記所定量の水酸化カリウム水溶液とは、処理液 pH を表 2-1 の「アルカリ添加後の処理液 pH」に示す pH 6、7、10、12、15 にすることができる量の水酸化カリウム水溶液の液量をいう。

このような条件で処理した合金 A1～A12 を表 2-1 に一覧表示した。なお、この実施例では、10 規定の水酸化カリウム水溶液の添加量を変化させることにより処理液 pH を調製したが、アルカリ溶液の液量を変化させるのではなく、アルカリ強度の異なる溶液を用いて処理液 pH の調製を行ってもよい。

他方、アルカリ添加を行わない比較例にかかる処理法として、初期 pH 1 の塩酸水溶液を用いて上記水素吸蔵合金粉末に対し酸処理を行ったもの（表 2-1 の X2）、及び酸処理を行わず、pH 15 の水酸化カリウム液（アルカリ溶液）で表面処理したもの（表 2-1 の X3）、また対照品として、酸処理を全く行わない上記水素吸蔵合金粉末（表 2-1 の X1）、をそれぞれ用意した。

15 処理合金の電池化学特性試験

上記各処理済合金を負極活物質とし、以下の方法により試験セル及びニッケル・水素二次電池を作製し、電池に対する初期充電における電池内圧特性および高率放電特性の面から、各種処理済合金の電気化学的特性を調べた。

20 <初期充電時の電池内圧の測定>

電池に対する初期充電における電池内圧 p を、ニッケル・水素二次電池を用いて調べた。

ニッケル・水素二次電池は、前記第 I 発明群の場合と同様な方法で作製した。すなわち、合金粉末に、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン粉末を、合金重量に対し 5 重量% 加え混練し合金ペーストを調製する。このペーストをパンチングメタルからなる集電体の両面に塗着した後、プレスして水素吸蔵合金電極を作製した。次

いで、この電極（負極）と、この電極より容量の小さい公知の焼結式ニッケル電極（正極）とを、セパレータを介して巻回し、渦巻型電極体となし、外装缶に挿入した。この外装缶に30重量%水酸化カリウム水溶液を注液し、外装缶を密閉して、理論容量1000mAhの円筒形ニッケル・水素二次電池となした。

このニッケル・水素二次電池に対し1000mAで60分の充電を行い、このときの電池内圧 p を測定した。この電池内圧 p で表される初期充電における電池の内圧特性を「内圧 P 特性」とする。なお、後記第Ⅲ～Ⅳ発明群における「初期内圧 T 特性」とこの「内圧 P 特性」とは測定条件が異なる。

〈高率放電特性の測定〉

前記第Ⅰ発明群の場合と同様にして試験セルを作製し、この試験セルを用いて高率放電特性の測定を行った。

すなわち、各種合金粉末1gに、導電剤としてカルボニルニッケル1.2g、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン粉末0.2gとを加えて混練し合金ペーストを調製した。この合金ペーストをニッケルメッシュで包み、プレス加工して水素吸蔵合金電極（負極）を作製した。この水素吸蔵合金電極と、この電極より十分に容量の大きい公知の焼結式ニッケル電極（正極）とを容器内に配置し、電解液として水酸化カリウムを過剰量入れた後、容器を密閉して試験セルと成した。

この試験セルに対し、水素吸蔵合金1g当たり50mAの電流値（50mA/g-合金）で8時間充電し、1時間休止した後、200mA/g-合金の電流値で放電終止電圧が1.0Vに達するまで放電し、この時の放電容量（CH）を測定した。この後、放電を1時間休止して試験セルの電圧を回復させたのち、更に50mA/g-合金の電流値で放電終止電圧が1.0Vに達するまで放電し、こ

の時の放電容量（CL）を測定した。CH及びCLを用い、数式1に従って各処理済合金の電気化学的活性度（％）を算出し、この値を高率放電特性値とした。

$$5 \quad \text{高率放電特性値（活性度％）} = 100 \times CH / (CH + CL) \\ \dots \text{数式 1}$$

上記試験結果を、各合金の処理条件とともに表2-1に示した。また、酸性溶液の初期pHを1（一定）とし、アルカリ添加時pHを
1 0 2または4または5に変え、かつアルカリ添加後の酸性溶液pHを7（一定）となるようにアルカリ液を加えるという条件で活性化処理したA5、A2、A6における結果を、アルカリ添加時の処理液のpHと初期充電内圧pおよび高率放電特性値との関係でグラフ化し図3に示した。また、処理液の初期pHを1（一定）とし、アル
1 5 カリ添加時pHを4（一定）とし、かつアルカリ添加後の処理液pHをそれぞれpH6、pH7、pH10、pH12、pH15に変化させる条件で活性化処理したA7、A2、A8、A9、A10における結果を、アルカリ添加後の処理液pHと初期充電内圧pおよび高率放電特性値との関係でグラフ化し図4に示した。

2 0

2 5

(表 2-1)

処理合金 又は試験 電池の No.	水素吸蔵合金の処理条件			電池特性	
	酸性溶液の 初期pH	アルカリ添 加時におけ る処理液 pH	アルカリ 添加後の 処理液 pH	初期充電内圧 p kg/cm ²	高率放電特性 %
A1	0.5	4	7	2.8	72
A2	1	4	7	2.8	72
A3	2	4	7	2.8	70
A4	3	4	7	2.8	67
A5	1	2	7	2.8	70
A6	1	5	7	3.2	72
A7	1	4	6	4.0	72
A8	1	4	10	2.2	72
A9	1	4	12	2.0	72
A10	1	4	15	4.0	70
A11	1	7	10	5.0	72
A12	1	7	15	4.5	72
X1	—	—	—	2.0	60
X2	1	—	—	5.3	72
X3	—	7	15	2.0	60

— ; 不使用等

処理条件の違いと電気化学的特性との関係①

表2-1 の X 1 (酸処理を全く行わなかったもの) と、X 2 (アルカリを添加しない比較例にかかる酸処理法) との比較から、水素吸蔵合金に対し酸処理を施すと、高率放電特性が向上するものの、内
5 圧 P 特性が悪くなることが判る。また、X 2 と A 1 ~ A 1 2 (アルカリ添加酸処理法) の結果から、酸処理の途中で処理液にアルカリを添加すると、内圧 P 特性が改善できることが判る。

上記したことを更に詳細に説明する。アルカリ液の添加時 pH を 4 (一定) とし、かつアルカリ添加後の処理液 pH を 7 とし、かつ
1 0 処理液 (酸性溶液) の初期 pH が 0. 5、1、2、3 とした A 1 ~ 4 において、処理液の初期 pH が 0. 5、1、2、3 に変化しても、それぞれの初期充電内圧 p は何れも 2. 8 k g / c m³ であり、全く変化しなかった。他方、高率放電特性値は、処理液の初期 pH が高くなるに従い低下する傾向が認められた。また、初期 pH を 1
1 5 とし、アルカリ添加時 pH を 2 (A 5)、4 (A 2)、5 (A 6) とし、かつアルカリ添加後の処理液 pH を 7 (一定) とした A 5、A 2、A 6 の比較 (図 3 参照) において、アルカリ添加時 pH が 2 及び 4 の場合に比べ、アルカリ添加時 pH が 5 の場合の方が初期充電内圧 p が高かった。更に、アルカリ添加時の pH を 7 とした A 1
2 0 1、A 1 2 では一層初期充電内圧 p が高かった。

これらの結果から、酸性溶液の初期 pH 値を 0. 5 ~ 3 とし、処理液の pH 値が 5 に上昇する前にアルカリ添加を行うのが好ましく、より好ましくは pH 4 以上、5 未満の段階でアルカリ添加を行うのがよいことが判る。

2 5 他方、処理液の初期 pH を 1 (一定)、アルカリ添加時の処理液 pH を 4 (一定) とし、かつアルカリ添加後の処理液 pH をそれぞれ pH 6 (A 7)、pH 7 (A 2)、pH 1 0 (A 8)、pH 1 2

(A 9)、p H 1 5 (A 1 0)としたA 2、A 7～1 0の結果を示す図 4 において、アルカリ添加後の処理液 p H が p H 6～1 2 に変化しても高率放電特性は殆ど変化しない一方、電池の充電初期内圧 p はアルカリ添加後の処理液 p H が 6 以下または 1 2 を超えた場合 5 において高くなった。この結果から、処理液 p H が 7～1 2 となるようにアルカリ溶液を添加するのがよいことが判る。

なお、酸処理等を全く行わない X 1 と、アルカリ液のみで処理した X 3 との比較から、アルカリ処理のみを行っても内圧 P 特性、高率放電特性ともに全く改善されないことが判る。このことは、酸処 1 0 理の過程でアルカリ溶液を添加した場合において、初めて上記作用効果が得られることを意味する。

〔実施例 II の 2〕

実施例 II の 2 では、酸性溶液に金属イオンを含有させた場合について説明する。なお、実施例 II の 2 の具体的内容は、酸性溶液に金 1 5 属イオンを含有させた点を除き、上記実施例 II の 1 と同様である。よって、以下では実施例 II の 1 と異なる事項についてのみ説明する。

先ず、初期 p H の異なる 4 通りの塩酸水溶液と、1 0 規定の水酸化カリウム水溶液とを用意し、これらの溶液を金属イオンを含まない酸性溶液及びアルカリ溶液とし、またこれらの溶液に所定の金属 2 0 イオンを溶解して金属イオン含有酸性溶液、金属イオン含有アルカリ溶液をそれぞれ調製した。具体的には、ニッケル、コバルト、銅、ビスマス、アルミニウムの塩化物を用い、これらの金属塩化物の一種を上記塩酸水溶液に 5 重量%溶解して、5 通りの金属イオン含 2 5 有酸性溶液を調製した。他方、上記金属の水酸化物を用い、これらの金属水酸化物の一種を上記水酸化カリウム水溶液に飽和濃度（室温；約 2 5℃）まで溶解して、5 通りの金属イオン含有アルカリ溶

液を調製した（表2-2 ～表2-3 参照）。

上記の各酸性溶液と各アルカリ溶液をそれぞれ用い、アルカリ添加時の処理液 pH を 4、アルカリ添加後の処理液 pH を 7（全て共通）とし、かつその他の処理条件を変えて、B 1 ～ B 8（金属イオン含有酸性溶液を使用）、C 1 ～ C 8（金属イオン含有アルカリ溶液を使用）、D 1 ～ D 1 2（双方が金属イオンを含有）を調製した（表2-2、表2-3 参照）。

また、アルカリ溶液の添加により処理液 pH をどの程度まで高めるのが良いかを調べるために、アルカリ添加後の pH を 1 0、1 2、1 5 に変えて処理済合金 E 1 ～ E 3 を調製した。

更に、酸性溶液の温度が合金の電気化学特性に及ぼす影響を調べるために、ニッケル含有酸性溶液とニッケル含有アルカリ溶液とを組み合わせた処理液の温度を 6 5 °C に加温し、これ以外については、上記 D 2（室温操作）と同様の条件で F 1 を調製した（表2-3 参照）。

以上の各処理済合金の電気化学特性を、実施例 II の 1 と同様にして調べた。その結果を処理条件とともに表2-2、表2-3 に一覧表示した。

2 0

2 5

(表 2-2)

処理合金 又は試験 電池の No.	水素吸蔵合金の処理条件				電池特性	
	酸性溶液		アルカリ溶液			
	初期pH	溶存金属 イオンの 種類	溶存金属 イオンの 種類	投入後の 処理液の pH	初期充電内圧 p kg/cm ²	高率放電特性 %
B 1	0. 5	N i	-	7	2. 0	8 7
B 2	1	N i	-	7	2. 0	8 7
B 3	2	N i	-	7	2. 0	8 7
B 4	3	N i	-	7	2. 0	8 3
B 5	1	C o	-	7	2. 0	8 7
B 6	1	C u	-	7	2. 0	8 0
B 7	1	B i	-	7	2. 0	8 0
B 8	1	A l	-	7	2. 0	8 9
C 1	0. 5	-	N i	7	2. 0	8 0
C 2	1	-	N i	7	2. 0	8 0
C 3	2	-	N i	7	2. 0	8 0
C 4	3	-	N i	7	2. 0	7 8
C 5	1	-	C o	7	2. 0	8 0
C 6	1	-	C u	7	2. 0	7 5
C 7	1	-	B i	7	2. 0	7 5
C 8	1	-	A l	7	2. 0	8 0

- ; 不使用等

(表2-3)

処理合金 又は試験 電池の No.	水素吸蔵合金の処理条件				電池特性	
	酸性溶液		アルカリ溶液			
	初期pH	溶存金属 イオンの 種類	溶存金属 イオンの 種類	添加後の 処理液の pH	初期充電内圧 p kg/cm ²	高率放電特性 %
D1	0.5	Ni	Ni	7	2.0	89
D2	1	Ni	Ni	7	2.0	89
D3	2	Ni	Ni	7	2.0	87
D4	3	Ni	Ni	7	2.0	87
D5	1	Co	Ni	7	2.0	89
D6	1	Cu	Ni	7	2.0	82
D7	1	Bi	Ni	7	2.0	82
D8	1	Al	Ni	7	2.0	90
D9	1	Ni	Co	7	2.0	89
D10	1	Ni	Cu	7	2.0	80
D11	1	Ni	Bi	7	2.0	80
D12	1	Ni	Al	7	2.0	90
E1	1	Ni	Ni	10	2.0	89
E2	1	Ni	Ni	12	2.0	91
E3	1	Ni	Ni	15	2.0	91
F1*	1	Ni	Ni	7	2.0	91
X1	—	—	—	—	2.0	60
X2	1	—	—	—	5.3	72
X3(A2)	1	—	—	7	2.8	72
X4	1	Ni	—	—	5.3	85

— ; 不使用等

* ; アルカリ添加後の処理液温度65℃

処理条件の違いと電気化学的特性との関係②

- 5 先ず、金属イオンを含有させない前記実施例Ⅱの1のA1～A4（表2-1）の初期充電内圧 p が 2.8 Kg/cm^2 であるのに対し、酸性溶液のみにNiイオンを含有させたB1～B4（表2-2）、
- 5 アルカリ溶液のみにNiイオン含有させたC1～C4（表2-2）、双方の液にNiイオンを含有させたD1～D4（表2-3）の初期充電内圧 p が何れも 2.0 Kg/cm^2 であり、このことから酸性溶液に合金由来以外の金属を溶存させると、内圧 P 特性が向上することが判る。
- 10 他方、高率放電特性も合金由来以外の金属の存在により顕著に向上したが、A1～D4の結果に基づいて作製した図5から明らかな如く、高率放電特性の向上程度は内圧 P 特性のように一様ではなく、処理条件により異なった。即ち、高率放電特性は改善程度の大きいものから〔双方の液がNiイオンを含有〕 \geq 〔Niイオン含有酸性溶液〕 $>$ 〔Niイオン含有アルカリ溶液〕 $>$ 〔Niイオン無添加〕となった。
- 15

- 20 以上の結果から、酸性溶液に合金由来の金属以外の金属（外部から添加したもの）を溶存させると、内圧 P 特性及び高率放電特性が一層向上すること、及び酸性溶液またはアルカリ溶液の何れの溶液に金属イオンを含有させるかによって高率放電特性の向上程度が異なることが実証できた。また、酸性溶液またはアルカリ溶液のいずれかの溶液のみに金属イオンを含有させる場合には、酸性溶液に含有させるのがよく、より好ましくは酸性溶液とアルカリ溶液の双方に含有させるのがよいことが実証できた。

25

次に、金属イオンの種類と電気化学特性の関係について説明する。図6は、金属イオンの種類を変化させたB2及びB5～B8、C

2 及び C 5 ~ C 8 (他の条件は共通)の結果をグラフ化したものである。図 6 においても、高率放電特性の改善程度は、〔Ni イオン含有酸性溶液〕 > 〔Ni イオン含有アルカリ溶液〕であり上記と同様な傾向で示した。他方、金属の種類との関係においては、概ね A 1

5 1 ≥ Ni = Co > Cu = Bi であった。このことから、金属イオンとして、好ましくは A 1、Ni、Co を用い、より好ましくは A 1 を用いるのがよいことが判る。

金属イオンとしては好ましくは A 1、Ni、Co を用い、より好ましくは A 1 を用いるのがよいとする上記結論は、双方の液に金属

1 0 イオンを含有させた D 2 及び D 5 ~ D 12 (他の条件は共通)においても裏付けられた。即ち、Ni - Ni (D 2)、Co - Ni (D 5)、A 1 - Ni (D 8)、Ni - Co (D 9)、Ni - A 1 (D 12) の組み合わせにおいて一層良好な高率放電特性が得られた (表 2-3 参照)。

1 5 図 7 に、酸性溶液およびアルカリ溶液の双方に金属イオンを含有させる場合におけるアルカリ添加後の処理液 pH と高率放電特性との関係を示した。なお、図 7 は、表 2-3 の E 1 ~ E 3、及び X 4 をグラフ化したものである。図 7 から明らかな如く、アルカリ溶液の添加量により、処理液 pH を 7 以上に上昇させるのがよく、より好

2 0 ましくは 12 以上とするのがよいことが判る。

更に、処理液の温度を 65℃とした F 1 と、室温で処理操作した D 2 との比較から、F 1 の方が D 2 より高率放電特性が優れることが判る。前記したように、F 1 と D 2 とは、処理液の温度が異なるのみであるので、両者の高率放電特性の差は処理液の温度にある。

2 5 つまり、処理液温度を 65℃以上とすれば、一層高率放電特性を向上させることができる。

以上に説明したように、第 II 発明群にかかるかかる酸処理法は

、合金表面に対し酸が有効に作用する pH 0.5 ~ 4 においては、そのまま酸処理を続行し、酸処理効果が低減し合金表面に緻密な水酸化物層が形成され始める pH 4 ~ 5 に至った段階において、当該処理液にアルカリ溶液を添加し処理液 pH を一挙に中性乃至アルカリ側にまで高めることを特徴とする。この構成であると、合金表面に希土類元素等の緻密な水酸化物層が形成されるのを防止できるので、電池の内圧 P 特性を低下させることなく、低温放電特性や高率放電特性に優れた水素吸蔵合金電極が得られる。

更に、このような酸処理法において、酸性溶液および／またはアルカリ溶液にアルミニウムやコバルト、ニッケル等の金属イオンを含有させた場合、酸性溶液の pH 上昇過程でこれらの金属が合金表面に析出して、合金表面を一層電気化学反応に好適な形状（又は性状）に改質するので、電池の内圧 P 特性、低温放電特性、高率放電特性、サイクル特性等の電気化学特性が一層高まる。

上記のような作用効果により、第 II 発明群にかかる水素吸蔵合金の製造方法を適用して作製した水素吸蔵合金電極を用いてアルカリ二次電池を構成すれば、従来にない高性能な二次電池が得られることが実証できた。

2 0 (3) 第 III 発明群における実施例

第 III 発明群の実施例は、ミッシュメタルからなる A 成分と、ニッケル、コバルトの少なくとも 1 つを含む B 成分とで組成された AB_x 型の水素吸蔵合金を電極活物質とする水素吸蔵合金電極（第 III A 発明）、及びジルコニウム、チタンの少なくとも 1 つを含む A 成分と、少なくともニッケルを含む B 成分とで組成された AB_x 型のラーベス相系の水素吸蔵合金を電極活物質とする水素吸蔵合金電極（第 III B 発明）に関する。以下、上記第 I 及び第 II 発明群の場合と同

様にして、第Ⅲ発明群の具体的内容を説明する。

〔実施例Ⅲの１〕

この実施例Ⅲの１は、第Ⅲ発明群の第ⅢＡ発明に関する。

5 先ず、希土類元素の混合物であるミッシュメタル（Mm）に対し
て純度が99.9%のNiとCoとAlとMnを適当なモル比で混
合してアルゴン雰囲気下のアーク溶解炉で溶解した後、これらを自
然放冷して、 $Mm(Ni_{0.8}Co_{0.2}Al_{0.1}Mn_{0.1})_x$ の組成
式で表され、かつxの値が、下記の表3-1に示すように、4.0
、4.2、4.4、4.8、5.0、5.4、5.6、6.0であ
10 るABx型のミッシュメタル（Mm）系の水素吸蔵合金からなる各
インゴットを得た。

このようにして得たMm系の各水素吸蔵合金のインゴットを不活
性雰囲気中で機械的に粉碎して、平均粒径が80 μ mの各水素吸蔵
合金の粉末を得た。

15 そして、このようにして得た各水素吸蔵合金の粉末をそれぞれp
H0.7の塩酸水溶液（以下、酸性溶液という）中に15分間浸漬
し、この塩酸酸性溶液のpH（処理液pH）が4になった時点で、
下記の表3-1に示したように、処理液に対して、pHが14以上で
比重が1.30の水酸化カリウム水溶液（アルカリ溶液）を0%、
20 1%、3%、5%、10%、15%、20%、25%、30%の各
割合で添加して、水素吸蔵合金に対する表面処理を行った。なお、
添加割合0%は、上記処理液に対してアルカリ溶液を加えない方法
で表面処理を行った水素吸蔵合金を意味する。

次に、上記のようにして処理した各水素吸蔵合金粉末の最表面か
25 ら80Åの内部までの部分における組成を、走査型透過性電子顕微
鏡とエネルギー分散型X線分析計を用いて調べ、この部分における
上記のAに対応するMmと、Bに対応するNi、Co、Al、Mn

との組成比 B/A を求めた。その結果を表 3-1 に示した。なお、組成比 B/A は、 $A B x$ 表記における x に対応する。

5

1 0

1 5

2 0

2 5

(表 3 - 1)

KOH溶液 の酸性溶液 に対する割 合 (%)	処理後における組成比 B / A							
	処理前の x 値							
	4.0	4.2	4.4	4.8	5.0	5.4	5.6	6.0
1	2.9	2.7	7.9	9.3	9.5	9.7	2.9	2.3
3	2.6	2.9	7.9	9.2	9.1	9.2	2.9	2.7
5	2.2	2.6	6.5	6.4	6.4	6.5	2.8	2.9
10	2.5	2.5	5.5	6.2	6.1	6.2	2.8	2.5
15	1.9	1.9	4.9	5.9	5.1	5.5	2.8	1.9
20	1.7	1.9	4.4	5.7	4.1	5.3	2.8	2.5
25	1.3	1.9	3.1	3.4	3.9	4.2	2.8	2.4
30	0.8	1.7	2.9	2.6	2.9	2.5	2.8	1.9
0	6.8	7.7	8.6	9.4	9.8	8.4	8.8	9.1

表3-1に示した結果より、 $Mm(Ni_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.1}Mn_{0.1})_x$ の組成式で表され、 x (原子比)の値が4.4~5.4の範囲になったMm系の水素吸蔵合金を用い、かつ上記のアルカリを酸性溶液に対して5~25%の割合で添加にして表面処理した場合において、上記の B/A の値が3.1~6.5の範囲になり、この発明の請求項24に示した条件を満たす水素吸蔵合金が得られた。この水素吸蔵合金は、図2に示すように、本体部と表層部(最表層から80Åの厚さの層)からなり、本体部と表層部の組成比 B/A 値は互いに相違する。

- 10 次に、表3-1に示す各水素吸蔵合金と、この合金100重量部に対して、結着剤としてポリエチレンオキサイドの5重量%水溶液を20重量部加えて混合し、合金ペーストを調整した。この合金ペーストをそれぞれニッケルメッキしたパンチングメタルからなる芯体の両面に塗着し室温で乾燥した後、所定の寸法に切断して、各水素
- 15 吸蔵合金電極を作製した。

そして、このように作製した各水素吸蔵合金電極を負極に使用し、他方、正極としては従来より一般に使用されている焼結式ニッケル極を使用し、更にセパレータとして耐アルカリ性の不織布を使用して、電池容量が1000mAhのニッケル-水素二次電池を作製

20 した。なお、この電池の構造は、前記図8と同様である。

上記で作製した各ニッケル-水素二次電池に対し、常温下において、それぞれ充電電流200mA(0.2C)で6時間充電した後、放電電流200mA(0.2C)で放電を行って、各ニッケル-水素二次電池の初期放電容量を測定した。

- 25 この結果を下記表3-2に示した。

また、上記の各ニッケル-水素二次電池に対し、それぞれ電池の内圧を測定しながら常温下において1000mA(1C)で充電を

行ない、電池の内圧が 10 kgf/cm^2 に達するまでの充電時間 t を測定した。この t を各ニッケル-水素二次電池における初期の初期内圧 T 特性として下記の表3-3 に示した。なお、この初期内圧 T 特性は、それぞれ4個のニッケル-水素二次電池について試験を行い、その平均値を示した。

1 0

1 5

2 0

2 5

(表 3 - 2)

KOH溶液 の酸性溶液 に対する割 合 (%)	初期放電容量 (mA h)							
	処理前の x 値							
	4.0	4.2	4.4	4.8	5.0	5.4	5.6	6.0
1	490	570	790	830	810	795	690	545
3	480	580	790	820	800	790	670	550
5	470	570	790	820	810	790	660	540
10	490	570	790	830	810	795	690	545
15	480	580	790	820	800	790	670	550
20	490	570	790	830	810	795	690	545
25	480	580	770	820	800	790	670	550
30	440	520	700	775	780	750	620	510
0	490	570	790	830	810	795	690	545

(表 3 - 3)

KOH溶液 の酸性溶液 に対する割合 (%)	初期内圧 T 特性 (分)							
	処理前の x 値							
	4.0	4.2	4.4	4.8	5.0	5.4	5.6	6.0
1	75	95	125	130	135	125	95	90
3	75	95	125	130	135	125	95	90
5	90	95	140	140	145	140	95	90
10	95	95	145	140	150	140	95	90
15	100	100	150	145	150	140	95	90
20	95	95	145	150	145	140	95	90
25	95	95	140	140	145	140	95	90
30	75	95	120	125	125	125	95	90
0	75	95	125	130	135	125	95	90

表3-2 及び表3-3 に示した結果から明らかなように、 $Mm(Ni_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.1}Mn_{0.1})_x$ の組成式で表されるMm系の合金におけるxの値が4.4～5.4である水素吸蔵合金を処理前水素吸蔵合金（負極活物質原料）として使用し、この水素吸蔵合金に
 5 対し酸処理を行い、かつ酸処理の途中においてpH14で比重が1.30の水酸化カリウム水溶液（アルカリ溶液）を処理液（塩酸酸性溶液）に対し5～25%の割合で添加する方法により表面処理して、80Åの厚さの合金表層における上記B/Aの値を3.1～6.5の範囲にした処理済水素吸蔵合金を用いて作製した各ニッケル
 10 -水素二次電池は、B/Aの値が3.1～6.5の条件を満たしていない水素吸蔵合金を用いて作製した各ニッケル-水素二次電池に比べて、初期放電容量が高くなると共に、電池の初期内圧T特性を示す充電時間tが長くなっていた。

即ち、上記条件の水素吸蔵合金を負極活物質として用いた水素吸
 15 蔵合金電極であると、初期におけるガスの発生が少なく、初期より十分な放電容量が得られることが実証できた。

〔実施例Ⅲの2〕

実施例Ⅲの2は、第Ⅲ発明群の第ⅢB発明に関する。

純度が99.9%のZrとNiとVとMnとを適当なモル比で混
 20 合してアルゴン雰囲気下のアーク溶解炉で溶解した後、これらを自然放冷して、 $Zr(Ni_{0.6}V_{0.2}Mn_{0.2})_x$ の組成式で表され、xの値が下記の表3-4に示すように、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.2、2.3、2.5になったABx型のラーベス相系の水素吸蔵合金からなる各インゴットを得た。

25 次に、このようにして得た各水素吸蔵合金のインゴットを不活性雰囲気中で機械的に粉碎して、平均粒径が80μmの各水素吸蔵合金の粉末を得た。

また、このようにして得た各水素吸蔵合金の粉末を pH 0.7 の塩酸水溶液（酸性溶液）中で処理するようにし、各水素吸蔵合金の粉末を塩酸酸性溶液中に 15 分間浸漬し、この塩酸酸性溶液の pH が約 4 になった時点で、下記の表 3-4 に示すように、この処理液に
5 対して、pH が 14 以上で比重が 1.30 の水酸化カリウム水溶液（アルカリ溶液）を 0%、1%、3%、5%、10%、15%、20%、25%、30% の各割合で添加して、水素吸蔵合金を表面処理した。なお、添加割合 0% は、上記処理液に対してアルカリ溶液を添加しない方法で処理したものである。

1 0 そして、上記実施例 III の 1 と同様にして、各水素吸蔵合金粉末の最表面から 80 Å の内部までの部分における組成を調べ、この部分における上記の A に対応する Zr と、B に対応する Ni、V、Mn との組成比 B/A を求めた。その結果を下記の表 3-4 に示した。

1 5

2 0

2 5

(表 3 - 4)

KOH溶液 の酸性溶液 に対する割 合 (%)	処理後における組成比 B / A							
	処理前の x 値							
	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.2	2.3	2.5
1	1.1	0.9	4.8	4.7	4.2	4.2	1.1	1.3
3	1.1	1.2	4.3	4.4	4.1	4.1	1.2	1.2
5	1.2	1.1	3.5	3.4	3.4	3.5	1.1	1.3
10	1.1	1.2	2.5	3.2	3.4	3.5	0.9	1.3
15	1.1	1.3	2.1	3.4	3.1	3.4	1.1	1.3
20	1.2	1.2	2.2	1.7	2.1	3.3	1.1	1.2
25	1.1	1.1	1.5	1.7	1.9	3.2	1.1	1.3
30	0.8	1.2	0.9	0.6	1.1	1.2	1.2	0.9
0	4.3	4.7	4.8	4.7	4.2	4.2	4.5	4.4

表3-4 に示した結果より、 $Zr(Ni_{0.6}V_{0.2}Mn_{0.2})_x$ の組成式で表され、その原子比xの値が1.8～2.2の範囲になったラーベス相系の水素吸蔵合金を用いると共に、酸性溶液に対して上記アルカリ溶液を添加する割合を5～25%にして処理した場合に、上記B/Aの値が1.5～3.5の範囲になり、この発明の請求項28に示す条件を満たす水素吸蔵合金が得られた。この水素吸蔵合金も、上記実施例Ⅲの1で作製した水素吸蔵合金と同様、互いにB/Aの値が相違する本体部と表層部を有する二層構造をしている。

10 上記のようにして処理した各水素吸蔵合金を用い、上記実施例Ⅲの1の場合と同様にして、各水素吸蔵合金電極を作製すると共に、このようにして作製した各水素吸蔵合金電極を負極に使用して電池容量が1000mAhのニッケル-水素二次電池を作製した。なお、この電池も、前記図8と同様な構造である。

15 そして、この各ニッケル-水素二次電池を用い、上記実施例Ⅲの1の場合と同様にして、ニッケル-水素二次電池における初期放電容量を求めると共に、初期内圧T特性を求めた。これらの結果を下記の表3-6に示した。

20

25

(表 3 - 5)

KOH溶液 の酸性溶液 に対する割 合 (%)	初期放電容量 (mAh)							
	処理前の x 値							
	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.2	2.3	2.5
1	290	460	640	650	750	670	475	330
3	290	470	650	650	745	675	480	330
5	290	470	670	660	750	680	480	325
10	290	470	670	660	750	680	480	330
15	290	470	670	660	745	680	475	330
20	290	470	670	665	750	675	480	335
25	290	470	670	660	745	675	475	330
30	220	425	600	730	690	600	425	300
0	290	460	640	650	750	670	475	330

(表 3 - 6)

KOH溶液 の酸性溶液 に対する割 合 (%)	初期内圧 T 特性 (分)							
	処理前の x 値							
	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.2	2.3	2.5
1	75	80	105	120	120	110	95	90
3	75	85	110	120	125	115	95	90
5	75	85	140	140	145	140	95	90
10	75	85	145	140	150	140	90	90
15	75	80	145	145	145	140	95	90
20	75	85	145	145	145	145	95	90
25	75	80	140	140	145	140	95	90
30	65	70	120	125	125	125	80	75
0	70	85	105	125	120	115	95	80

表3-5 及び表3-6 に示した結果から明らかなように、 $Zr(Ni_{0.6}V_{0.2}Mn_{0.2})_x$ の組成式で表されるラーベス相系の水素吸蔵合金におけるxの値が1.8～2.2の範囲であって、水素吸蔵合金を浸漬した塩酸酸性溶液に対する上記アルカリ溶液の添加割合を5～25%にして表面処理し、80Åの厚みの表層における上記B/Aの値が1.5～3.5の範囲になった水素吸蔵合金を用いて作製した各ニッケル-水素二次電池は、B/Aの値が1.5～3.5の条件を満たしていない水素吸蔵合金を用いて作製した各ニッケル-水素二次電池に比べて、初期放電容量が大きくなっていると共に、電池の初期内圧T特性を示す充電時間tが長くなっていた。

即ち、ラーベス相系の水素吸蔵合金においても、上記条件を充足すれば、初期におけるガスの発生が少なく、初期より十分な放電容量を有する水素吸蔵合金電極と成すことができることが実証できた。

1 5 [実施例Ⅲの3～5及び比較例Ⅲの1]

実施例Ⅲの3～5は、ミッシュメタル系の水素吸蔵合金に対し、酸性溶液に金属塩を溶存させてなる金属イオン含有酸性溶液を用いて酸処理を施す場合における実施例である。

2 0 先ず、上記実施例Ⅲの1と同様、希土類元素の混合物であるミッシュメタル(Mm)に対して純度が99.9%のNiとCoとAlとMnを適当なモル比で混合してアルゴン雰囲気下のアーク溶解炉で溶解した後、これらを自然放冷して、 $MmNi_{3.1}Co_{1.0}Mn_{0.5}Al_{0.4}$ の組成式で表されるMm系の水素吸蔵合金からなる各インゴットを作製した。

2 5 次いで、このようにして得たMm系の水素吸蔵合金のインゴットを不活性雰囲気中で機械的に粉碎して、平均粒径が80μmの水素吸蔵合金の粉末を得た。

上記のようにして得た水素吸蔵合金の粉末に対し、金属イオン含有酸性溶液で表面処理した。具体的には、実施例Ⅲの3では、塩酸水溶液に塩化コバルト CoCl_2 を0.2重量%添加したpH0.7の金属イオン含有酸性溶液を用い、実施例Ⅲの4では、塩酸水溶液に塩化ニッケル NiCl_2 を0.2重量%添加したpH0.7の金属イオン含有酸性溶液を用い、実施例Ⅲの5では、塩酸水溶液に塩化コバルト CoCl_2 と塩化ニッケル NiCl_2 とをそれぞれ0.1重量%に添加したpH0.7の金属イオン含有酸性溶液を用い、これらの金属イオン含有酸性溶液に水素吸蔵合金をそれぞれ15分間浸漬し、各処理液（金属イオン含有酸性溶液）のpHが約4に上昇した時点で、処理液に対し、pH14以上で比重が1.30の水酸化カリウム水溶液（アルカリ溶液）をそれぞれ10%添加して表面処理した。

一方、比較例Ⅲの1においては、上記の水素吸蔵合金の粉末を、塩化コバルト CoCl_2 や塩化ニッケル NiCl_2 を添加しないpH0.7の塩酸水溶液中に15分間浸漬して表面処理した。

上記のようにして処理した各水素吸蔵合金の粉末は、処理液を吸引濾過した後、水洗し、乾燥して酸処理済水素吸蔵合金とした。

上記のようにして作製した各水素吸蔵合金の粉末について、それぞれX線光電子分光法（XPS）によりその表面分析を行ない、各水素吸蔵合金の表面における金属に対する水酸化物の割合（水酸化物／金属）を求めた。その結果を下記の表3-7に示した。

また、上記のようにして作製した各水素吸蔵合金を用い、前記の実施例Ⅲの1の場合と同様にして、各水素吸蔵合金電極を作製すると共に、このように作製した各水素吸蔵合金電極を負極に使用して電池容量が1000mAhのニッケル－水素二次電池（図8と同様な構造）を作製した。

そして、この各ニッケル-水素二次電池を用い、上記の実施例Ⅲの1の場合と同様にして、各ニッケル-水素二次電池における初期放電容量を求めると共に、各ニッケル-水素二次電池における初期内圧T特性を求めた。これらの結果を下記の表3-7に示した。

5

(表3-7)

	水素吸蔵合金の表面組成 (水酸化物／金属)	初期放電容量 (mA h)	内圧T特性 (分)
1 0	実施例Ⅲの3 ≒ 1	8 3 0	1 5 0
	実施例Ⅲの4 ≒ 1	8 3 0	1 5 0
1 5	実施例Ⅲの5 ≒ 1	8 4 0	1 5 0
	比較例Ⅲの1 ≪ 1	8 1 0	1 3 5

2 0

表3-7の結果から明らかなように、Mm系の水素吸蔵合金を塩化コバルト CoCl_2 や塩化ニッケル NiCl_2 を添加した金属イオン含有酸性溶液中で処理した場合(実施例Ⅲの3~5)は、塩化コバルト CoCl_2 や塩化ニッケル NiCl_2 を添加しない塩酸酸性溶液中で処理した場合(比較例Ⅲの1)に比べて、その表面における水酸化物の量が増加していた。

2 5

また、塩化コバルト CoCl_2 や塩化ニッケル NiCl_2 を添加した金属イオン含有酸性溶液中で処理したMm系の水素吸蔵合金を用いた実施例Ⅲの3～5の各水素吸蔵合金電極を使用したニッケル-水素二次電池は、塩化コバルト CoCl_2 や塩化ニッケル NiCl_2 を添加しない塩酸酸性溶液中で処理したMm系の水素吸蔵合金を用いた比較例Ⅲの1の水素吸蔵合金電極を使用したニッケル-水素二次電池に比べて、初期放電容量が高くなると共に、電池の初期内圧T特性を示す充電時間tが長くなることが実証された。

〔実施例Ⅲの6～8及び比較例Ⅲの2〕

10 実施例Ⅲの6～8は、ラーベス相系の水素吸蔵合金に対し、酸性溶液に金属塩を溶存させてなる金属イオン含有酸性溶液を用いて酸処理を施す場合における実施例である。

この実施例においても、上記実施例Ⅲの2と同様、純度が99.9%のZrとNiとVとMnとを適当なモル比で混合してアルゴン雰囲気下のアーク溶解炉で溶解した後、これらを自然放冷して、 $\text{Zr}_{1.0}\text{Ni}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}$ の組成式で表されるラーベス相系の水素吸蔵合金からなる各インゴットを作製した。

そして、このようにして得た水素吸蔵合金のインゴットを不活性雰囲気中で機械的に粉碎して、平均粒径が $80\mu\text{m}$ の水素吸蔵合金の粉末を得た。

次に、上記のようにして得た水素吸蔵合金の粉末を、実施例Ⅲの6では、塩酸水溶液に塩化コバルト CoCl_2 を0.2重量%添加したpH0.7の金属イオン含有酸性溶液中に、実施例Ⅲの7では、塩酸水溶液に塩化ニッケル NiCl_2 を0.2重量%添加したpH0.7の金属イオン含有酸性溶液中に、実施例Ⅲの8では、塩酸水溶液に塩化コバルト CoCl_2 と塩化ニッケル NiCl_2 とをそれぞれ0.1重量%に添加したpH0.7の金属イオン含有酸性溶

液中に、それぞれ 15 分間浸漬し、各金属イオン含有酸性溶液（処理液）の pH が約 4 に上昇した時点で、各処理液に対して、pH 14 以上で比重が 1.30 の水酸化カリウム水溶液（アルカリ溶液）をそれぞれ 10% 添加して表面処理した。

- 5 一方、比較例Ⅲの 2 においては、上記の水素吸蔵合金の粉末を、塩化コバルト CoCl_2 や塩化ニッケル NiCl_2 を添加しない pH 0.7 の塩酸酸性溶液中に 15 分間浸漬して表面処理した。

そして、上記のようにして表面処理した各水素吸蔵合金の粉末は、処理液を吸引濾過した後、水洗し、乾燥して酸処理済水素吸蔵合金となした。

上記のようにして得た各水素吸蔵合金の粉末について、それぞれ X 線光電子分光法（XPS）によりその表面分析を行ない、各水素吸蔵合金の表面における金属に対する水酸化物の割合（水酸化物／金属）を求めた。その結果を下記の表 3-8 に示した。

- 15 また、上記のようにして得た各水素吸蔵合金の粉末を用い、前記の実施例Ⅲの 1 の場合と同様にして、各水素吸蔵合金電極を作製すると共に、このように作製した各水素吸蔵合金電極を負極に使用して電池容量が 1000 mAh のニッケル－水素二次電池（図 8 と同様な構造）を作製した。

- 20 そして、上記のようにして作製した各ニッケル－水素二次電池を用い、上記の実施例Ⅲの 1 の場合と同様にして、各ニッケル－水素二次電池における初期放電容量を求め、また各ニッケル－水素二次電池における初期内圧 T 特性を求めた。これらの結果を下記の表 3-8 に示した。

25

(表 3-8)

	水素吸蔵合金の表面組成 (水酸化物／金属)	初期放電容量 (mA h)	内圧 T 特性 (分)
実施例Ⅲの 6	≒ 1	7 9 0	1 3 5
実施例Ⅲの 7	≒ 1	8 0 0	1 4 0
実施例Ⅲの 8	≒ 1	7 9 5	1 4 0
比較例Ⅲの 2	≪ 1	7 5 0	1 2 0

表 3-8 の結果から明らかなように、ラーベス相系の水素吸蔵合金を塩化コバルト CoCl_2 や塩化ニッケル NiCl_2 を添加した金属イオン含有酸性溶液中で処理した場合（実施例Ⅲの 6～8）は、塩化コバルト CoCl_2 や塩化ニッケル NiCl_2 を添加しない塩酸酸性溶液中で処理した場合（比較例Ⅲの 2）に比べて、その表面における水酸化物の量が増加していた。

また、塩化コバルト CoCl_2 や塩化ニッケル NiCl_2 を添加した金属イオン含有酸性溶液中で処理したラーベス相系の水素吸蔵合金を用いた実施例Ⅲの 6～8 の各水素吸蔵合金電極を使用したニッケル－水素二次電池は、塩化コバルト CoCl_2 や塩化ニッケル NiCl_2 を添加しない塩酸酸性溶液中で処理したラーベス相系の水素吸蔵合金を用いた比較例Ⅲの 2 の水素吸蔵合金電極を使用した

ニッケル-水素二次電池に比べて、初期放電容量が高くなると共に、電池の初期内圧 T 特性を示す充電時間 t が長くなることが実証された。

〔実施例Ⅲの 9〕

5 この実施例Ⅲの 9 においては、上記の実施例Ⅲの 4 の場合と同様に、 $MmNi_{0.1}Co_{1.0}Mn_{0.5}Al_{0.4}$ の組成式で表される水素吸蔵合金の粉末を、塩化ニッケル $NiCl_2$ を 0.2 重量% 添加した pH 0.7 の金属イオン含有酸性溶液中に浸漬するようにし、この金属イオン含有酸性溶液（処理液）の pH がそれぞれ下記の表
10 3-9 に示す pH になった時点で、各処理液に対して、pH 14 以上で比重が 1.30 の水酸化カリウム水溶液（アルカリ溶液）をそれぞれ 10% 添加して表面処理し、このように処理した各水素吸蔵合金の粉末を吸引濾過した後、これを水洗し、乾燥した。

そして、このように処理した各水素吸蔵合金の粉末を用い、前記
15 実施例Ⅲの 1 の場合と同様にして、各水素吸蔵合金電極を作製すると共に、このように作製した各水素吸蔵合金電極を負極に使用して電池容量が 1000 mAh になった前記図 8 と同様な構造のニッケル-水素二次電池を作製し、各ニッケル-水素二次電池における初期放電容量及び初期内圧 T 特性を、前記の実施例Ⅲの 1 の場合と同様
20 様にして求めた。これらの結果を下記の他の条件と共に表 3-9 に示した。

(表 3-9)

5	アルカリ溶液添加時の pH	初期放電容量 (mAh)	内圧 T 特性 (分)
1 0	1	7 0 0	1 1 0
	2	8 2 0	1 4 0
	3	8 2 0	1 4 5
	4	8 3 0	1 5 0
	5	8 2 0	1 4 5
	6	8 1 0	1 3 5
	7	8 1 0	1 3 5

1 5

〔実施例Ⅲの 1 0〕

この実施例Ⅲの 1 0 においては、上記の実施例Ⅲの 7 の場合と同様に、 $ZrNi_{1.0}V_{0.7}Mn_{0.3}$ の組成式で表される水素吸蔵合金の粉末を、塩化ニッケル $NiCl_2$ を 0.2 重量% 添加した pH 0.7 の塩酸水溶液（金属イオン含有酸性溶液）中に浸漬するようにし、この金属イオン含有酸性溶液（処理液）の pH がそれぞれ下記の表 3-10 に示す pH になった時点で、各処理液に対して、pH 14 以上で比重が 1.30 になった水酸化カリウム水溶液からなるアルカリ溶液をそれぞれ 10% 添加して処理し、このように処理した各水素吸蔵合金の粉末と処理液を吸引濾過した後、これを水洗し、乾燥した。

そして、このようにして得た各水素吸蔵合金の粉末を用い、前記の実施例Ⅲの 1 の場合と同様にして、各水素吸蔵合金電極を作製すると共に、このように作製した各水素吸蔵合金電極を負極に使用して電池容量が 1 0 0 0 m A h になった図 8 と同様な構造のニッケル-水素二次電池を作製し、各ニッケル-水素二次電池における初期放電容量及び初期内圧 T 特性を、前記実施例Ⅲの 1 の場合と同様にして求めた。これらの結果を他の条件と共に下記の表 3-10 に示した。

1 0 (表 3 - 10)

アルカリ溶液添加時の pH	初期放電容量 (m A h)	内圧 T 特性 (分)
1	7 0 0	1 1 0
2	8 2 0	1 4 0
3	8 2 0	1 4 0
4	8 0 0	1 4 0
5	8 0 0	1 4 5
6	7 5 5	1 2 5
7	7 5 0	1 2 0

表 3 - 9 及び表 3 - 10 から、M m 系やラーベス相系の水素吸蔵合金を塩化コバルト $C o C l_2$ や塩化ニッケル $N i C l_2$ を添加した金属イオン含有酸性溶液中で処理するにあたり、この金属イオン含有酸性溶液 (処理液) の pH が 2 ~ 6 の範囲で上記アルカリ溶液を添

加して表面処理した水素吸蔵合金を用いて水素吸蔵合金電極を作製した場合、この水素吸蔵合金電極を使用したニッケル-水素二次電池におけるの初期放電容量が高くなると共に、電池の初期内圧T特性を示す充電時間tが長くなることが実証された。

5 〔実施例Ⅲの11〕

この実施例Ⅲの11においては、上記の実施例Ⅲの4の場合と同様に、 $MmNi_{3.1}Co_{1.0}Mn_{0.5}Al_{0.4}$ の組成式で表される水素吸蔵合金粉末を、塩化ニッケル $NiCl_2$ を0.2重量%添加させたpH0.7の金属イオン含有酸性溶液中に15分間浸漬させ、この金属イオン含有酸性溶液のpHが4に上昇した時点で、この金属イオン含有酸性溶液（処理液）に対して、上記アルカリ溶液を5%、10%、15%、20%、25%、30%（下記の表3-11参照）の割合で添加して表面処理し、このように処理された各水素吸蔵合金粉末と処理液を吸引濾過した後、これを水洗し、乾燥した。

15

そして、このようにして得た各水素吸蔵合金の粉末について、上記と同様にして、それぞれX線光電子分光法（XPS）によりその表面分析を行ない、各水素吸蔵合金の表面における金属に対する水酸化物の割合（水酸化物/金属）を求めた。その結果を下記の表3-

20 11に示した。

次に、上記のようにして得た各水素吸蔵合金を用い、前記の実施例Ⅲの1の場合と同様にして、各水素吸蔵合金電極を作製すると共に、このように作製した各水素吸蔵合金電極を負極に使用して電池容量が1000mAhの前記図8と同様な構造のニッケル-水素二次電池を作製し、各ニッケル-水素二次電池における初期放電容量及び初期内圧T特性を、前記の実施例Ⅲの1の場合と同様にして求めた。これらの結果を他の条件と共に下記の表3-11に示した。

25

(表 3-11)

5

1 0

アルカリ溶液 添加量 (%)	水素吸蔵合金の表面組成 (水酸化物/金属)	初期放電容量 (mAh)	内圧T特性 (分)
5	≈ 1	820	145
10	≈ 1	830	150
15	≈ 1	830	150
20	≈ 1	825	150
25	≈ 1	820	150
30	$\gg 1$	750	120

1 5

表3-11の結果より、上記のMm系の水素吸蔵合金を塩化コバルト CoCl_2 や塩化ニッケル NiCl_2 を添加させた金属イオン含有酸性溶液中で処理するにあたり、この酸性溶液のpHが4になった時点でpH14以上の上記アルカリ溶液を添加させて処理する場合、上記金属イオン含有酸性溶液に対して上記アルカリ溶液を5～25%の範囲で添加して表面処理した水素吸蔵合金を用いて水素吸蔵合金電極を作製した場合、この水素吸蔵合金電極を使用したニッケル-水素二次電池における初期放電容量が高くなっていると共に、電池の初期内圧T特性を示す充電時間tが長くなっていた。

一方、上記金属イオン含有酸性溶液に対して上記アルカリ溶液を30%添加した場合には、水素吸蔵合金の表面における水酸化物の

量が多くなり過ぎ、水素吸蔵合金における導電性が低下する。この水素吸蔵合金を用いて作製した水素吸蔵合金電極をニッケル-水素二次電池に使用した場合、初期放電容量や電池の初期内圧特性が悪くなった。

- 5 なお、この実施例Ⅲの11においては、Mm系の水素吸蔵合金を用いた場合について示したが、ラーベス相系の水素吸蔵合金を用いた場合についても、同じような傾向になった結果が得られた。

- 10 以上の実施例により、この発明の請求項24に記載した水素吸蔵合金電極のように、AB_x型でAがミッシュメタル、Bがニッケル、コバルトの少なくとも1つを含む元素からなり、原子比xが4.4 ≤ x ≤ 5.4であるミッシュメタル系の水素吸蔵合金を用い、この水素吸蔵合金を酸性溶液中において処理し、その最表面から80 Åの内部までにおける表層部の上記A成分とB成分との組成比B/Aが3.1 ~ 6.5の範囲になるようにすると、この水素吸蔵合金の表面における導電性が低下することなく、その活性度が向上する。この電極をニッケル-水素二次電池等のアルカリ二次電池の負極に使用した初期から、この水素吸蔵合金内に水素が効率良く吸蔵されるようになる。その結果、アルカリ二次電池の初期における電池容量が向上すると共に、電池における内圧の上昇も抑制されることが実証された。

- 25 また、この発明の請求項28に記載した水素吸蔵合金電極のように、AB_x型でAがジルコニウム、チタンの少なくとも1つを含む元素、Bが少なくともニッケルを含む元素からなり、原子比xが1.8 ≤ x ≤ 2.2であるラーベス相系の水素吸蔵合金を用い、この水素吸蔵合金を酸性溶液中において処理し、その最表面から80 Åの内部までにおける上記A成分とB成分との組成比B/Aが1.5

～ 3. 5 の範囲になるようにすると、請求項 2 4 の場合と同様に、この水素吸蔵合金の表面における導電性が低下することなく、その活性度が向上し、ニッケル－水素二次電池等のアルカリ二次電池の負極に使用した初期からこの水素吸蔵合金内に水素が効率良く吸蔵
5 されるようになり、アルカリ二次電池の初期における電池容量が向上すると共に、電池における内圧の上昇も抑制されることが実証された。

更に、酸性溶液での処理に際し、初期 pH が 0. 7 ～ 1. 8 の範囲の酸性溶液中で水素吸蔵合金を処理し、かつこの酸性溶液の pH
1 0 が 2 ～ 6 の範囲に上昇した段階でアルカリを添加すると、水素吸蔵合金の表面における酸化物等の被膜が十分に除去された状態になると共に、水素吸蔵合金における成分の溶出が制御されるので、一層電気化学的活性度の高い水素吸蔵合金が得られ、このような水素吸蔵合金を負極活物質として用いたアルカリ二次電池において、顕著
1 5 に初期放電容量や内圧 T 特性を向上させることができることが実証された。

更にまた、ニッケル化合物とコバルト化合物の少なくとも 1 種を含む酸性溶液で水素吸蔵合金を表面処理すると、水素吸蔵合金の表面における酸化物等の被膜が除去されると共に、水素吸蔵合金の表
2 0 面に活性度の高いニッケルやコバルトが多く存在するようになり、このようにして得た水素吸蔵合金を用いて水素吸蔵合金電極を製造すると、水素吸蔵合金電極における活性度が初期より向上し、ニッケル－水素二次電池等のアルカリ二次電池の負極に使用した初期からこの水素吸蔵合金内に水素が効率良く吸蔵されるようになること
2 5 が実証された。

(4) 第 IV 発明群における実施例

第IV発明群は、アルカリ土類金属、銅、コバルトよりなる群から選択される金属の酸化物または水酸化物の被膜を、水素吸蔵合金の表面に形成させる点に特徴を有する水素吸蔵合金を用いた水素吸蔵合金電極に関する。以下、上記各発明群の場合と同様にして、第IV

5 発明群における実施例に係る水素吸蔵合金電極及びその製造方法の具体的内容について説明する。

〔実施例IVの1～8〕

実施例IVの1～8においては、希土類の混合物であるミッシュメタル(Mm)に対して、純度が99%の金属単体からなるNiとCoとAlとMnとを所定のモル比で混合し、これらをアルゴン雰囲気

1 0 のアーク溶解炉で溶解させた後、これを自然放冷して $MmNi_{3.1}Co_{1.0}Al_{0.3}Mn_{0.6}$ の組成式で表される水素吸蔵合金を作製し、この水素吸蔵合金を不活性雰囲気中で機械的に粉碎して、平均粒径が $80\mu m$ の各水素吸蔵合金の粉末を作製した。

そして、これらの水素吸蔵合金粉末を、アルカリ土類金属の塩である $MgCl_2$ が下記の表4-1に示す割合(重量%)で添加されたpH1.0の各塩酸溶液(以下、このような溶液を金属イオン含有酸性溶液という)中にそれぞれ15分間浸漬して表面処理を行ない、その後、これらを吸引濾過して水洗し、乾燥して実施例IVの1～

1 5

2 0 8にかかる酸処理済の水素吸蔵合金粉末となした。

上記酸処理済の各水素吸蔵合金粉末の表面を透過型電子顕微鏡を用いて分析したところ、その表面における被膜はMgの酸化物もしくは水酸化物であった。また、これらの被膜の厚みを測定したところ、下記表4-1に示す通りであった。

次に、上記酸処理済の各水素吸蔵合金粉末を負極活物質として用い、この合金100重量部に対し、結着剤としてポリエチレンオキサ

2 5

サイドの5重量%水溶液を20重量部加えて混合し、各合金ペース

トを調製した。そして、これらの合金ペーストをそれぞれニッケルメッキを施したパンチングメタルからなる芯体の両面に塗着し乾燥した後、所定の寸法に切断して、実施例Ⅳの１～８の各水素吸蔵合金電極を作製した。

- ５ そして、上記実施例Ⅳの１～８の各水素吸蔵合金電極を負極とし、従来より一般に使用されている焼結式ニッケル極を正極とし、更に耐アルカリ性の不織布をセパレータとして用いて、電池容量が１０００mAhのニッケル－水素二次電池を作製した。この電池の構造は、前記図８と同様であった。

１０ 〔比較例Ⅳの１〕

- 上記の実施例Ⅳの１～８の場合と同様にして、平均粒径が $80\mu\text{m}$ になった $\text{MmNi}_{0.1}\text{Co}_{0.0}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}$ の水素吸蔵合金粉末を作製し、この水素吸蔵合金粉末をアルカリ土類金属の塩や銅の塩を加えていない $\text{pH}0.7$ の各塩酸酸性溶液中に１５分間浸漬して表面処理を行ない、その後、吸引濾過して水洗し乾燥して、比較例Ⅳの１にかかる水素吸蔵合金粉末とした。

- このように表面処理した水素吸蔵合金粉末の表面を上記と同様にして透過型電子顕微鏡を用いて分析したところ、その表面における被膜は Mn 等の酸化物であり、この被膜の厚みは下記表４-１に示す通りであった。

次いで、上記のようにして表面処理した水素吸蔵合金粉末を用いること以外は、上記の実施例Ⅳの１～８の場合と同様にして比較例Ⅳの１の水素吸蔵合金電極を作製し、またこの水素吸蔵合金電極を用いて上記のニッケル－水素二次電池を作製した。

２５ 〔実施例Ⅳの９～１６〕

実施例Ⅳの９～１６においては、ガスアトマイズ法により、上記の実施例Ⅳの１～８の場合と同じ組成になった平均粒径が $80\mu\text{m}$

の水素吸蔵合金粉末を作製した。そして、この水素吸蔵合金粉末を、上記の実施例Ⅳの１～８の場合と同様にして、 $MgCl_2$ を下記の表４-１に示す割合（重量％）で添加した $pH 1.0$ の各金属イオン含有酸性溶液中に 15 分間浸漬して表面処理を行ない、その後、
5 これらを吸引濾過して水洗し乾燥して、実施例Ⅳの 9～16 にかかる酸処理済の水素吸蔵合金粉末となした。

この酸処理済の各水素吸蔵合金粉末についても、上記と同様にして透過型電子顕微鏡を用いて表面を分析したところ、その表面における被膜は Mg の酸化物もしくは水酸化物であり、これらの各被膜
10 の厚みを求めたところ、下記の表４-１に示す通りであった。

次いで、上記のようにして表面処理した水素吸蔵合金粉末を用いたこと以外は、上記の実施例Ⅳの 1～8 の場合と同様にして、実施例Ⅳの 9～16 の各水素吸蔵合金電極を作製すると共に、これらの各水素吸蔵合金電極を用いて、電池容量が 1000 mAh であり前
15 記図 8 と同様な構造のニッケル－水素二次電池をそれぞれ作製した。

〔比較例Ⅳの 2〕

比較例Ⅳの 2 においては、上記の実施例Ⅳの 9～16 の場合と同様に、ガスアトマイズ法によって平均粒径が $80 \mu m$ の水素吸蔵合金粉末を作製し、この水素吸蔵合金粉末を、上記比較例Ⅳの 1 の場合と同様に、アルカリ土類金属の塩や銅の塩を加えていない $pH 0.7$ の塩酸酸性溶液中に 15 分間浸漬して表面処理を行ない、その後、これらを吸引濾過して水洗し、乾燥した。

このように表面処理した水素吸蔵合金粉末についても、その表面
25 を上記のように透過型電子顕微鏡を用いて分析したところ、その表面における被膜は、比較例Ⅳの 1 の場合と同様に Mn 等の酸化物であり、この被膜の厚みを求めたところ、下記の表４-１に示す通りで

あった。

次いで、このようにして表面処理した水素吸蔵合金粉末を用いたこと以外は、上記の実施例Ⅳの１～８の場合と同様にして比較例Ⅳの２の水素吸蔵合金電極を作製し、またこの水素吸蔵合金電極を用いて上記と同様なニッケル－水素二次電池を作製した。

電池特性の測定

上記のようにして作製した実施例Ⅳの１～１６及び比較例Ⅳの１、２の各水素吸蔵合金電極を用いた各ニッケル－水素二次電池について、それぞれ常温下において、充電電流 0.2 C で 6 時間充電した後、放電電流 0.2 C で放電終止電圧 1.0 V まで放電を行ない、各ニッケル－水素二次電池における初期放電容量を求めた。その結果を他の条件と共に表 4-1 に一覧表示した。

また、上記の各ニッケル－水素二次電池を、上記のように常温下において充電電流 0.2 C で 6 時間充電した後、0℃の雰囲気下において放電電流 0.2 C で放電終止電圧 1.0 V まで放電を行ない、各ニッケル－水素二次電池における低温下での放電容量（以下の実験での“低温下での放電容量”は、全て 0℃で測定したものである）を求めた。その結果を他の条件と共に表 4-1 に示した。

2 0

2 5

(表 4 - 1)

5

1 0

1 5

2 0

2 5

	M g C l ₂ の添加量 (重量%)	表面層の厚み (nm)	放電容量 (mAh)	
			初期	低温下
実施例Ⅳの 1	0. 5	11. 5	620	450
実施例Ⅳの 2	1. 0	15. 5	800	670
実施例Ⅳの 3	2. 0	27. 5	820	675
実施例Ⅳの 4	3. 0	32. 6	830	695
実施例Ⅳの 5	4. 0	39. 5	825	670
実施例Ⅳの 6	5. 0	48. 9	820	675
実施例Ⅳの 7	6. 0	53. 4	625	450
実施例Ⅳの 8	7. 0	54. 7	620	445
比較例 1	0. 0	9. 5	620	445
実施例Ⅳの 9	0. 5	12. 5	605	435
実施例Ⅳの 10	1. 0	15. 1	800	650
実施例Ⅳの 11	2. 0	29. 8	815	655
実施例Ⅳの 12	3. 0	35. 6	825	675
実施例Ⅳの 13	4. 0	40. 5	830	660
実施例Ⅳの 14	5. 0	49. 8	825	655
実施例Ⅳの 15	6. 0	54. 6	615	455
実施例Ⅳの 16	7. 0	55. 8	600	425
比較例 2	0. 0	8. 5	600	425

表4-1の結果より、ニッケル-水素二次電池における水素吸蔵合金電極に、実施例IVの1～16に示したように、水素吸蔵合金をアルカリ土類金属の塩である $MgCl_2$ を添加した金属イオン含有酸性溶液中において表面処理し、表面に Mg の酸化物もしくは水酸化物の被膜を形成した水素吸蔵合金を用いると、 $MgCl_2$ を含有させていない塩酸酸性溶液中において表面処理した水素吸蔵合金を用いた比較例IVの1、2の場合に比べて、初期及び低温下での放電容量が向上する傾向にあり、特に、 $MgCl_2$ の添加量を1～5重量%の範囲にし、かつ水素吸蔵合金の表面に厚みが15～50nmの範囲（実験値は、15.5～48.9nm、又は15.1～49.8nm）である Mg の酸化物もしくは水酸化物の被膜を形成した実施例IVの2～6及び10～14の各水素吸蔵合金電極を用いた場合には、初期及び低温下での放電容量が著しく増加することが確認できた。

15 (実施例IVの17～22)

実施例IVの17～22においては、上記の実施例IVの1～8の場合と同様にして作製した平均粒径が $80\mu m$ の水素吸蔵合金粉末を用い、この水素吸蔵合金粉末を $MgCl_2$ が添加された金属イオン含有酸性溶液中で表面処理するにあたり、 $MgCl_2$ の添加量を30.0重量%にする一方、この金属イオン含有酸性溶液の初期pHをそれぞれ下記の表4-2に示すように変化させて、各金属イオン含有酸性溶液中に上記の水素吸蔵合金粉末をそれぞれ15分間浸漬して表面処理を行ない、それ以外は、上記の実施例IVの1～8の場合と同様にして、実施例IVの17～22の各水素吸蔵合金電極を作製すると共に、これらの各水素吸蔵合金電極を用いて上記の各ニッケル-水素二次電池を作製した。

上記で表面処理した各水素吸蔵合金粉末について、透過型電子顕

微鏡を用いて表面を分析したところ、その表面における被膜はMgの酸化物もしくは水酸化物であり、これらの各被膜の厚みを求めたところ、下記の表4-2に示す通りであった。

〔実施例Ⅳの23～28〕

- 5 実施例Ⅳの23～28においては、上記の実施例Ⅳの9～14の場合と同様にガスアトマイズ法によって作製した平均粒径が $80\mu\text{m}$ の水素吸蔵合金粉末を用い、この水素吸蔵合金粉末を MgCl_2 を添加した金属イオン含有酸性溶液中で処理するにあたり、 MgCl_2 の添加量を3.0重量%にする一方、この金属イオン含有酸性
- 10 溶液の初期pHをそれぞれ下記の表4-2に示すように変化させて、各塩酸溶液中に上記の水素吸蔵合金粉末をそれぞれ15分間浸漬して表面処理を行ない、それ以外は、上記の実施例Ⅳの1～8の場合と同様にして、実施例Ⅳの23～28の各水素吸蔵合金電極を作製すると共に、これらの各水素吸蔵合金電極を用いて上記の各ニッケル
- 15 ルー水素二次電池を作製した。

上記で表面処理した各水素吸蔵合金粉末について、透過型電子顕微鏡を用いて表面を分析したところ、その表面における被膜はMgの酸化物もしくは水酸化物であり、これらの各被膜の厚みを求めたところ、下記の表4-2に示す通りであった。

20 実施例Ⅳの17～28の電池特性

上記で作製した実施例Ⅳの17～28の各水素吸蔵合金電極を用いた各ニッケルー水素二次電池について、それぞれ前記のようにして初期及び低温下での放電容量を求め、その結果を他の条件と共に表4-2に示した。

25

(表 4 - 2)

5		酸性溶液の初期 pH	表面層の厚み (nm)	放電容量 (mAh)	
				初期	低温下
1 0	実施例Ⅳの17	0. 5	5 8. 9	6 2 0	4 5 0
	実施例Ⅳの18	0. 7	4 5. 4	8 1 5	6 6 0
	実施例Ⅳの19	1. 0	3 2. 6	8 3 0	6 9 5
	実施例Ⅳの20	1. 5	2 5. 8	8 3 0	6 8 5
	実施例Ⅳの21	2. 0	1 9. 6	8 1 5	6 7 5
	実施例Ⅳの22	2. 5	1 2. 7	6 4 5	4 8 5
1 5	実施例Ⅳの23	0. 5	5 6. 4	6 1 0	4 3 5
	実施例Ⅳの24	0. 7	4 4. 8	8 0 0	6 5 0
	実施例Ⅳの25	1. 0	3 5. 6	8 2 5	6 7 5
	実施例Ⅳの26	1. 5	2 7. 6	8 2 5	6 7 0
	実施例Ⅳの27	2. 0	2 0. 4	8 2 0	6 6 5
	実施例Ⅳの28	2. 5	1 3. 6	6 3 5	4 7 0
2 0					

表4-2の結果から、水素吸蔵合金をアルカリ土類金属の塩である $MgCl_2$ を添加した酸性溶液中において表面処理するにあたり、この金属イオン含有酸性溶液の初期pHを0.7～2.0の範囲にし、かつ水素吸蔵合金の表面に厚みが20～45nmの範囲（実験値としては19.6～45.4nm、又は20.4～44.8nm）となるようにMgの酸化物もしくは水酸化物の被膜を合金表面に形成した実施例IVの18～21及び24～27の各水素吸蔵合金電極を用いた場合、初期及び低温下での放電容量が著しく増加して、初期及び低温下での放電特性が著しく向上することが確認できた。

10

〔実施例IVの29～36〕

実施例IVの29～36においては、上記の実施例IVの1～8の場合と同様にして作製した平均粒径が $80\mu m$ の水素吸蔵合金粉末を用い、この水素吸蔵合金粉末をアルカリ土類金属の塩である $CaCl_2$ が添加された金属イオン含有酸性溶液中で処理するようにし、 $CaCl_2$ が下記の表4-3に示す割合（重量％）で添加したpH1.0の各金属イオン含有酸性溶液中に15分間浸漬させてそれぞれ表面処理を行ない、それ以外は、上記の実施例IVの1～8の場合と同様にして、実施例IVの29～36の各水素吸蔵合金電極を作製した。そして、これらの各水素吸蔵合金電極を用いて上記の各ニッケル-水素二次電池を作製した。

15

20

上記のように表面処理した各水素吸蔵合金粉末の表面を透過型電子顕微鏡を用いて分析したところ、その表面における被膜はCaの酸化物もしくは水酸化物であった。そして、これらの各被膜の厚みは、下記の表4-3の通りであった。

25

〔実施例IVの37～44〕

実施例IVの37～44においては、上記の実施例IVの9～14の

場合と同様にして作製した平均粒径が $80\ \mu\text{m}$ になった水素吸蔵合金粉末を用い、この水素吸蔵合金粉末をアルカリ土類金属の塩である CaCl_2 が添加された金属イオン含有酸性溶液中で表面処理するようにし、 CaCl_2 が下記の表4-3 に示す割合（重量％）で添加された $\text{pH}\ 1.0$ の各金属イオン含有酸性溶液中に 15 分間浸漬してそれぞれ表面処理を行ない、それ以外は、上記の実施例Ⅳの 1 ～ 8 の場合と同様にして、実施例Ⅳの 37 ～ 44 の各水素吸蔵合金電極を作製した。そして、これらの各水素吸蔵合金電極を用いて上記の各ニッケル－水素二次電池を作製した。

10 上記のように表面処理した各水素吸蔵合金粉末の表面を透過型電子顕微鏡を用いて分析したところ、その表面における被膜は Ca の酸化物もしくは水酸化物であった。また、これらの各被膜の厚みは、下記の表4-3 に示す通りであった。

実施例Ⅳの 29 ～ 44 の電池特性

15 上記のようにして作製した実施例Ⅳの 29 ～ 44 の各水素吸蔵合金電極を用いた各ニッケル－水素二次電池について、それぞれ前記と同様にして初期放電容量及び低温下での放電容量を求め、その結果を他の条件と共に表4-3 に示した。

20

25

(表 4 - 3)

	CaCl ₂ の添加量 (重量%)	表面層の厚み (nm)	放電容量 (mAh)	
			初期	低温下
実施例Ⅳの29	0. 5	1 0. 8	6 2 5	4 4 5
実施例Ⅳの30	1. 0	1 5. 8	8 2 0	6 6 5
実施例Ⅳの31	2. 0	2 9. 8	8 2 5	6 7 0
実施例Ⅳの32	3. 0	3 4. 5	8 3 0	6 9 5
実施例Ⅳの33	4. 0	4 2. 5	8 2 5	6 8 5
実施例Ⅳの34	5. 0	4 9. 8	8 2 0	6 8 0
実施例Ⅳの35	6. 0	5 2. 6	6 3 0	4 5 5
実施例Ⅳの36	7. 0	5 5. 4	6 2 0	4 4 5
実施例Ⅳの37	0. 5	1 1. 6	6 1 5	4 4 0
実施例Ⅳの38	1. 0	1 5. 7	8 0 5	6 6 0
実施例Ⅳの39	2. 0	3 0. 5	8 1 5	6 6 0
実施例Ⅳの40	3. 0	3 6. 8	8 2 5	6 8 0
実施例Ⅳの41	4. 0	4 1. 6	8 3 0	6 6 0
実施例Ⅳの42	5. 0	4 8. 7	8 3 0	6 5 5
実施例Ⅳの43	6. 0	5 4. 0	6 2 0	4 5 0
実施例Ⅳの44	7. 0	5 5. 5	6 0 0	4 2 5

表4-3の結果から、水素吸蔵合金をアルカリ土類金属の塩である CaCl_2 を添加した金属イオン含有酸性溶液中において表面処理するにあたり、 CaCl_2 の添加量を1～5重量%の範囲にし、かつ水素吸蔵合金の表面に厚みが15～50nmの範囲（実験値は、
 5 15.8～49.8nm、または15.7～48.7nm）である Ca の酸化物もしくは水酸化物の被膜を形成した実施例IVの30～34及び38～42の各水素吸蔵合金電極を用いた場合には、初期及び低温下での放電容量が著しく増加することが確認できた。

〔実施例IVの45～50〕

- 1 0 実施例IVの45～50においては、上記の実施例IVの1～8の場合と同様にして作製した平均粒径が80 μm の水素吸蔵合金粉末を用い、この水素吸蔵合金粉末を CaCl_2 が添加された金属イオン含有酸性溶液中で処理するにあたり、 CaCl_2 の添加量を3.0重量%にする一方、この金属イオン含有酸性溶液の初期pHをそれ
 1 5 ぞれ下記の表4-4に示すように変化させ、各金属イオン含有酸性溶液中に上記の水素吸蔵合金粉末をそれぞれ15分間浸漬して表面処理を行ない、それ以外は、上記の実施例IVの1～8の場合と同様にして、実施例IVの45～50の各水素吸蔵合金電極を作製した。そして、これらの各水素吸蔵合金電極を用いて上記の各ニッケル-水
 2 0 素二次電池を作製した。

上記のようにして表面処理した各水素吸蔵合金粉末について、透過型電子顕微鏡を用いて表面を分析したところ、その表面における被膜は Ca の酸化物もしくは水酸化物であった。また、これらの各被膜の厚みを測定したところ、下記の表4-4に示す通りであった。

2 5

〔実施例IVの51～56〕

実施例IVの51～56においては、上記の実施例IVの9～14の

場合と同様にガスアトマイズ法によって作製した平均粒径が $80\ \mu\text{m}$ の水素吸蔵合金粉末を用い、この水素吸蔵合金粉末を CaCl_2 が添加された塩酸酸性溶液（金属イオン含有酸性溶液）中で処理するにあたり、 CaCl_2 の添加量を 3.0 重量%にする一方、この

5 金属イオン含有酸性溶液の初期 pH をそれぞれ下記の表 4-4 に示すように変化して、各塩酸溶液中に上記の水素吸蔵合金粉末をそれぞれ 15 分間浸漬させて表面処理を行ない、それ以外は、上記の実施例 IV の 1～8 の場合と同様にして、実施例 IV の 51～56 の各水素吸蔵合金電極を作製した。そして、これらの各水素吸蔵合金電極を

10 用いて上記の各ニッケル－水素二次電池を作製した。

このようにして表面処理した各水素吸蔵合金粉末について、透過型電子顕微鏡を用いて表面を分析したところ、その表面における被膜は Ca の酸化物もしくは水酸化物であり、これらの各被膜の厚みを求めたところ、下記の表 4-4 に示す通りであった。

15 実施例 IV の 45～56 の電池特性

上記のようにして作製した実施例 IV の 45～56 の各水素吸蔵合金電極を用いた各ニッケル－水素二次電池についてそれぞれ前記と同様にして初期放電容量及び低温下での放電容量を求め、その結果を他の条件と共に表 4-4 に示した。

20

25

(表 4 - 4)

	酸性溶液の初期 pH	表面層の厚み (nm)	放電容量 (mAh)	
			初期	低温下
実施例Ⅳの45	0. 5	5 9. 7	6 2 5	4 4 5
実施例Ⅳの46	0. 7	4 4. 0	8 2 0	6 6 0
実施例Ⅳの47	1. 0	3 4. 5	8 3 0	6 9 5
実施例Ⅳの48	1. 5	2 6. 6	8 3 0	6 8 0
実施例Ⅳの49	2. 0	1 7. 4	8 1 5	6 7 0
実施例Ⅳの50	2. 5	1 2. 7	6 4 5	4 8 5
実施例Ⅳの51	0. 5	5 7. 7	6 2 0	4 2 5
実施例Ⅳの52	0. 7	4 3. 6	8 0 0	6 5 0
実施例Ⅳの53	1. 0	3 6. 8	8 2 5	6 8 0
実施例Ⅳの54	1. 5	2 5. 9	8 2 0	6 7 5
実施例Ⅳの55	2. 0	1 9. 8	8 2 0	6 6 5
実施例Ⅳの56	2. 5	1 2. 7	6 3 0	4 4 0

表4-4の結果より、水素吸蔵合金をアルカリ土類金属の塩である CaCl_2 を添加した金属イオン含有酸性溶液中で表面処理するにあたり、この酸性溶液の初期pHを0.7～2.0の範囲にし、かつ水素吸蔵合金の表面に厚みが19～45nmの範囲（実験値としては、17.4～44.0nm、又は19.8～43.6nm）であるCaの酸化物もしくは水酸化物の被膜を形成した実施例IVの46～49及び52～55の各水素吸蔵合金電極を用いた場合には、初期及び低温下での放電容量が著しく増加することが確認できた。

10 〔実施例IVの57～64〕

実施例IVの57～64においては、上記の実施例IVの1～8の場合と同様にして作製した平均粒径が80 μm の水素吸蔵合金粉末を用い、この水素吸蔵合金粉末を銅の塩である CuCl_2 が添加された塩酸酸性溶液中で処理するようにし、この CuCl_2 が下記の表4-5に示す割合（重量％）で添加されたpH1.0の各金属イオン含有酸性溶液中にそれぞれ15分間浸漬させて表面処理を行ない、それ以外は、上記の実施例IVの1～8の場合と同様にして、実施例IVの57～64の各水素吸蔵合金電極を作製した。そして、これらの各水素吸蔵合金電極を用いて上記の各ニッケル-水素二次電池を作製した。

上記のように表面処理した各水素吸蔵合金粉末の表面を透過型電子顕微鏡を用いて分析したところ、その表面における被膜はCuの酸化物もしくは水酸化物であった。また、これらの各被膜の厚みを測定したところ、下記の表4-5に示す通りであった。

25 〔実施例IVの65～72〕

実施例IVの65～72においては、上記の実施例IVの9～14の場合と同様にガスアトマイズ法によって作製した平均粒径が80 μ

mの水素吸蔵合金粉末を用い、この水素吸蔵合金粉末を CuCl_2 が添加された塩酸酸性溶液（金属イオン含有酸性溶液）中で処理するようにし、 CuCl_2 が下記の表4-5に示す割合（重量％）で添加された $\text{pH} 1.0$ の各金属イオン含有酸性溶液中に15分間浸漬して表面処理を行ない、それ以外は、上記の実施例Ⅳの1～8の場合と同様にして、実施例Ⅳの65～72の各水素吸蔵合金電極を作製した。そして、これらの各水素吸蔵合金電極を用いて上記の各ニッケル－水素二次電池を作製した。

上記のように表面処理した各水素吸蔵合金粉末の表面を透過型電子顕微鏡を用いて分析したところ、その表面における被膜は Cu の酸化物もしくは水酸化物であった。そして、これらの各被膜の厚みを求めたところ、下記の表4-5に記載した通りであった。

実施例Ⅳの57～72の電池特性

上記のようにして作製した実施例Ⅳの57～72の各水素吸蔵合金電極を用いた各ニッケル－水素二次電池についてそれぞれ前記のようにして初期放電容量及び低温下での放電容量を求め、その結果を他の条件と共に表4-5に示した。

さらに、上記のようにして作製した実施例Ⅳの57～72の各水素吸蔵合金電極を用いた各ニッケル－水素二次電池について、それぞれ常温下において、充電電流 200 mA （ 0.2 C ）で6時間充電させた後、放電電流 5000 mA （ 5.0 C ）の高い電流で放電終止電圧 1.0 V まで放電を行ない、各ニッケル－水素二次電池におけるハイレートの放電容量を求めた。その結果を他の条件と共に表4-5に示した。なお、このハイレートの放電容量は、前記実施例Ⅱにおける高率放電特性とは測定条件が異なる。

(表 4 - 5)

	CuCl ₂ の添加量 (重量%)	表面層の厚み (nm)	放電容量 (mAh)		
			初期	低温下	ハレート
実施例Ⅳの57	0.5	10.2	625	445	620
実施例Ⅳの58	1.0	15.9	805	675	815
実施例Ⅳの59	2.0	26.4	815	680	820
実施例Ⅳの60	3.0	31.8	830	690	825
実施例Ⅳの61	4.0	38.7	820	690	830
実施例Ⅳの62	5.0	47.9	820	680	820
実施例Ⅳの63	6.0	52.2	625	445	610
実施例Ⅳの64	7.0	55.4	620	445	605
実施例Ⅳの65	0.5	11.4	620	440	615
実施例Ⅳの66	1.0	15.8	805	660	815
実施例Ⅳの67	2.0	28.6	815	665	825
実施例Ⅳの68	3.0	34.2	830	675	830
実施例Ⅳの69	4.0	40.0	825	670	825
実施例Ⅳの70	5.0	48.9	820	660	820
実施例Ⅳの71	6.0	54.9	620	460	620
実施例Ⅳの72	7.0	56.0	610	440	615

表4-5の結果より、水素吸蔵合金を CuCl_2 を添加した金属イオン含有酸性溶液中において表面処理するにあたり、 CuCl_2 の添加量を1～5重量%の範囲にし、かつ水素吸蔵合金の表面に厚みが15～50nmの範囲（実験値は、15.9～47.9nm、又は15.8～48.9nm）であるCuの酸化物もしくは水酸化物の被膜を形成した実施例IVの58～62及び66～70の各水素吸蔵合金電極を用いた場合には、初期及び低温下での放電容量が著しく増加すると共にハイレートでの放電容量も増加し、初期、低温下及びハイレートでの放電特性が著しく向上することが確認できた。

10

〔実施例IVの73～78〕

実施例IVの73～78においては、上記の実施例IVの1～8の場合と同様にして作製した平均粒径が $80\mu\text{m}$ の水素吸蔵合金粉末を用い、この水素吸蔵合金粉末を CuCl_2 が添加された塩酸酸性溶液（金属イオン含有酸性溶液）中で処理するにあたり、 CuCl_2 の添加量を3.0重量%にする一方、この酸性溶液の初期pHをそれぞれ下記の表4-6に示すように変化させて、各塩酸溶液中に上記の水素吸蔵合金粉末をそれぞれ15分間浸漬させて表面処理を行ない、それ以外は、上記の実施例IVの1～8の場合と同様にして、実施例IVの73～78の各水素吸蔵合金電極を作製した。そして、これらの各水素吸蔵合金電極を用いて上記と同様にして各ニッケル-水素二次電池を作製した。

上記のように表面処理した各水素吸蔵合金粉末について、透過型電子顕微鏡を用いて表面を分析したところ、その表面における被膜はCuの酸化物もしくは水酸化物であった。そして、これらの各被膜の厚みを求めたところ、下記の表4-6に示す通りであった。

〔実施例IVの79～84〕

実施例Ⅳの 7 9 ~ 8 4 においては、上記の実施例Ⅳの 9 ~ 1 4 の場合と同様にガスアトマイズ法によって作製した平均粒径が 8 0 μ m の水素吸蔵合金粉末を用い、この水素吸蔵合金粉末を $CuCl_2$ が添加された塩酸酸性溶液（金属イオン含有酸性溶液 9 中で処理するにあたり、 $CuCl_2$ の添加量を 3 . 0 重量 % にする一方、この酸性溶液の初期 pH をそれぞれ下記の表 4-6 に示すように変化させて、各塩酸溶液中に上記の水素吸蔵合金粉末をそれぞれ 1 5 分間浸漬させて表面処理を行ない、それ以外は、上記の実施例Ⅳの 1 ~ 8 の場合と同様にして、実施例Ⅳの 7 9 ~ 8 4 の各水素吸蔵合金電極を作製した。そして、これらの各水素吸蔵合金電極を用いて上記と同様にして各ニッケル-水素二次電池を作製した。

上記のように表面処理した各水素吸蔵合金粉末について、透過型電子顕微鏡を用いて表面を分析したところ、その表面における被膜は Cu の酸化物もしくは水酸化物であった。そして、これらの各被膜の厚みを求めたところ、下記の表 4-6 の通りであった。

実施例Ⅳの 7 3 ~ 8 4 の電池特性

上記のようにして作製した実施例Ⅳの 7 3 ~ 8 4 の各水素吸蔵合金電極を用いた各ニッケル-水素二次電池について、それぞれ前記と同様にして初期放電容量及び低温下での放電容量を求めると共に、上記と同様な条件でハイレートの放電容量を求めた。この結果を他の条件と共に表 4-6 に示した。

(表 4 - 6)

	酸性溶液の初期 pH	表面層の厚み (nm)	放電容量 (mAh)		
			初期	低温下	レート
実施例Ⅳの73	0.5	60.2	625	465	615
実施例Ⅳの74	0.7	42.6	825	680	820
実施例Ⅳの75	1.0	31.8	830	690	825
実施例Ⅳの76	1.5	24.4	825	680	820
実施例Ⅳの77	2.0	19.6	825	675	820
実施例Ⅳの78	2.5	13.8	630	455	610
実施例Ⅳの79	0.5	60.0	620	440	605
実施例Ⅳの80	0.7	41.9	825	675	820
実施例Ⅳの81	1.0	34.2	835	675	825
実施例Ⅳの82	1.5	25.4	830	670	820
実施例Ⅳの83	2.0	20.2	830	670	820
実施例Ⅳの84	2.5	12.8	620	440	610

表4-6の結果より、水素吸蔵合金を銅の塩である CuCl_2 を含有する金属イオン含有酸性溶液中において表面処理するにあたり、この金属イオン含有酸性溶液の初期pHを0.7～2.0の範囲にし、かつ水素吸蔵合金の表面に厚みが20～42nmの範囲（実験値は、19.6～42.6nm、又は20.2～41.9nm）にあるCuの酸化物もしくは水酸化物の被膜を形成した実施例IVの74～77及び80～83の各水素吸蔵合金電極を用いた場合には、初期及び低温下での放電容量が著しく増加すると共にハイレートでの放電容量も増加し、初期、低温下及びハイレートでの放電特性が著しく向上することが確認された。

〔実施例IVの85～92〕

実施例IVの85～92においては、上記の実施例IVの1～8の場合と同様にして作製した平均粒径が $80\mu\text{m}$ の水素吸蔵合金粉末を用い、この水素吸蔵合金粉末を水酸化コバルト $\text{Co}(\text{OH})_2$ が添加された金属イオン含有酸性溶液中で処理するようにし、この $\text{Co}(\text{OH})_2$ が下記の表4-7に示す割合〔重量％〕で添加されたpH1.0の各塩酸溶液中に15分間浸漬してそれぞれ表面処理を行ない、それ以外は、上記の実施例IVの1～8の場合と同様にして、実施例IVの85～92の各水素吸蔵合金電極を作製した。そして、これらの各水素吸蔵合金電極を用いて上記の各ニッケル－水素二次電池を作製した。

上記のように表面処理した各水素吸蔵合金粉末の表面を透過型電子顕微鏡を用いて分析したところ、その表面における被膜はCoの酸化物もしくは水酸化物であった。そして、これらの各被膜の厚みを求めたところ、下記の表4-7に示す通りであった。

〔実施例IVの93～100〕

実施例IVの93～100においては、上記の実施例IVの9～14

の場合と同様にガスアトマイズ法によって作製した平均粒径が $80 \mu\text{m}$ の水素吸蔵合金粉末を用い、この水素吸蔵合金粉末を $\text{Co}(\text{OH})_2$ が添加された塩酸溶液中で処理するようにし、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ が下記の表4-7 に示す割合（重量％）で添加された pH 1.0 の各塩酸酸性溶液中にそれぞれ 15 分間浸漬させて表面処理を行ない、それ以外は、上記の実施例 IV の 1～8 の場合と同様にして、実施例 IV の 93～100 の各水素吸蔵合金電極を作製した。そして、これらの各水素吸蔵合金電極を用いて上記と同様にして各ニッケル-水素二次電池を作製した。

- 10 上記のように表面処理した各水素吸蔵合金粉末の表面を透過型電子顕微鏡を用いて分析したところ、その表面における被膜は Co の酸化物もしくは水酸化物であった。そして、これらの各被膜の厚みを求めたところ、下記の表4-7 に示す通りであった。

実施例 IV の 85～100 の電池特性

- 15 上記のようにして作製した実施例 IV の 85～100 の各水素吸蔵合金電極を用いた各ニッケル-水素二次電池についてそれぞれ前記のようにして初期放電容量及び低温下での放電容量を求めた。その結果を下記の表4-7 に示した。

- さらに、上記のようにして作製した実施例 IV の 85～100 の各水素吸蔵合金電極を用いた各ニッケル-水素二次電池について、それぞれ常温下において、充電電流 200 mA (0.2 C) で 6 時間充電させた後、放電電流 5000 mA (5.0 C) の高い電流で放電終止電圧 1.0 V まで放電を行ない、各ニッケル-水素二次電池におけるハイレートの放電容量を求め、その結果を他の条件と共に
- 20 下記の表4-7 に示した。
- 25

(表 4 - 7)

	Co (OH) ₂ の添加量 (重量%)	表面層の厚み (nm)	放電容量 (mAh)		
			初期	低温下	レート
実施例Ⅳの85	0. 1	2. 2	6 3 0	4 4 5	6 2 0
実施例Ⅳの86	0. 3	5. 1	8 0 5	6 8 0	8 2 0
実施例Ⅳの87	0. 4	10. 2	8 1 0	6 9 0	8 2 5
実施例Ⅳの88	0. 5	17. 7	8 4 0	6 9 0	8 4 0
実施例Ⅳの89	0. 7	39. 0	8 3 0	6 9 0	8 4 5
実施例Ⅳの90	1. 0	48. 2	8 3 0	6 8 0	8 2 0
実施例Ⅳの91	1. 2	51. 6	6 6 0	4 7 5	6 2 0
実施例Ⅳの92	1. 5	59. 8	6 2 0	4 4 5	6 1 0
実施例Ⅳの93	0. 1	2. 1	6 2 0	4 5 0	6 2 0
実施例Ⅳの94	0. 3	5. 3	8 1 5	6 7 0	8 2 0
実施例Ⅳの95	0. 4	12. 6	8 2 0	6 7 5	8 2 0
実施例Ⅳの96	0. 5	20. 3	8 3 0	6 8 0	8 3 0
実施例Ⅳの97	0. 7	38. 6	8 2 0	6 8 0	8 2 5
実施例Ⅳの98	1. 0	49. 9	8 2 0	6 7 0	8 2 5
実施例Ⅳの99	1. 2	53. 7	6 3 0	4 4 0	6 1 0
実施例Ⅳの100	1. 5	59. 9	6 2 0	4 2 0	6 1 0

表4-7の結果より、水素吸蔵合金をコバルトの塩である $\text{Co}(\text{OH})_2$ を添加させた金属イオン含有酸性溶液中において表面処理するにあたり、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ の添加量を0.3～1.0重量%の範囲にして、水素吸蔵合金の表面に厚みが5～50nmの範囲(実験値としては、5.1～48.2nm、又は5.3～49.9nm)である Co の酸化物もしくは水酸化物の被膜を形成した実施例IVの86～90及び94～98の各水素吸蔵合金電極を用いた場合には、初期及び低温下での放電容量が著しく増加すると共にハイレートでの放電容量も増加することが確認できた。

10 [実施例IVの101～106]

実施例IVの101～106においては、上記の実施例IVの1～8の場合と同様にして作製した平均粒径が $80\mu\text{m}$ になった水素吸蔵合金粉末を用い、この水素吸蔵合金粉末を $\text{Co}(\text{OH})_2$ が添加された塩酸溶液中で処理するにあたり、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ の添加量を0.5重量%にする一方、この酸性溶液の初期pHをそれぞれ下記の表4-8に示すように変更させて、各塩酸溶液中に上記の水素吸蔵合金粉末をそれぞれ15分間浸漬させて表面処理を行ない、それ以外は、上記の実施例IVの1～8の場合と同様にして、実施例IVの101～106の各水素吸蔵合金電極を作製した。そして、これらの各水素吸蔵合金電極を用いて上記の各ニッケル-水素二次電池を作製した。

上記のように表面処理した各水素吸蔵合金粉末について、透過型電子顕微鏡を用いて表面を分析したところ、その表面における被膜は Co の酸化物もしくは水酸化物であった。そして、これらの各被膜の厚みを求めたところ、下記の表4-8に示す通りであった。

[実施例IVの107～112]

実施例IVの107～112においては、上記の実施例IVの9～1

4 の場合と同様にガスアトマイズ法によって作製した平均粒径が 80 μ m の水素吸蔵合金粉末を用い、この水素吸蔵合金粉末を $\text{Co}(\text{OH})_2$ が添加された塩酸溶液中で処理するにあたり、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ の添加量を 0.5 重量%にする一方、この酸性溶液の初期 pH をそれぞれ下記の表 4-8 に示すように変更させて、各塩酸溶液中に上記の水素吸蔵合金粉末をそれぞれ 15 分間浸漬させて表面処理を行ない、それ以外は、上記の実施例 IV の 1 ~ 8 の場合と同様にして、実施例 IV の 107 ~ 112 の各水素吸蔵合金電極を作製した。そして、これらの各水素吸蔵合金電極を用いて上記と同様にして各ニッケル-水素二次電池を作製した。

上記のように表面処理した各水素吸蔵合金粉末について、透過型電子顕微鏡を用いて表面を分析したところ、その表面における被膜は Co の酸化物もしくは水酸化物であった。そして、これらの各被膜の厚みを求めたところ、表 4-8 に示す通りであった。

1 5 実施例 IV の 101 ~ 112 の電池特性

上記のようにして作製した実施例 IV の 101 ~ 112 の各水素吸蔵合金電極を用いた各ニッケル-水素二次電池についてそれぞれ前記と同様な方法で初期放電容量及び低温下での放電容量を求めると共に、上記と同様な条件でハイレートの放電容量を求めた。この結果を他の条件と共に表 4-8 に示した。

(表 4 - 8)

	酸性溶液の初期 pH	表面層の厚み (nm)	放電容量 (mA h)		
			初期	低温下	14V-1
実施例Ⅳの101	0.3	60.0	620	460	620
実施例Ⅳの102	0.5	47.6	820	680	815
実施例Ⅳの103	0.7	29.2	830	690	825
実施例Ⅳの104	1.0	17.7	840	690	840
実施例Ⅳの105	1.5	7.4	820	680	820
実施例Ⅳの106	2.0	4.8	625	460	620
実施例Ⅳの107	0.3	61.2	615	450	610
実施例Ⅳの108	0.5	48.2	830	680	825
実施例Ⅳの109	0.7	30.4	830	680	830
実施例Ⅳの110	1.0	20.3	830	680	830
実施例Ⅳの111	1.5	7.7	830	675	825
実施例Ⅳの112	2.0	4.6	615	450	620

表4-8 に示す結果より、水素吸蔵合金をコバルトの塩である $\text{Co}(\text{OH})_2$ を添加して金属イオン含有酸性溶液中において表面処理するにあたり、この金属イオン含有酸性溶液の初期 pH を 0.5 ~ 1.5 の範囲にし、かつ水素吸蔵合金の表面に厚みが 7 ~ 48 nm の範囲（実験値としては 7.4 ~ 47.6 nm、又は 7.7 ~ 48.2 nm）である Co の酸化物もしくは水酸化物の被膜を形成した実施例 IV の 102 ~ 105 及び 108 ~ 111 の各水素吸蔵合金電極を用いた場合には、初期及び低温下での放電容量が著しく増加すると共にハイレートでの放電容量も増加することが確認された。

10

以上の実施例により、この第IV発明群における水素吸蔵合金電極及びその製造方法においては、少なくともニッケルとコバルトとを含有する水素吸蔵合金を、アルカリ土類金属の塩と、銅の塩と、水酸化コバルトとから選択される少なくとも1種の塩を含有させた酸性溶液（金属イオン含有酸性溶液）中において表面処理し、水素吸蔵合金の表面にアルカリ土類金属の酸化物もしくは水酸化物と、銅の酸化物もしくは水酸化物と、コバルトの酸化物もしくは水酸化物とから選択される少なくとも1種の被膜を形成すれば、この被膜によって水素吸蔵合金の表面におけるニッケルやコバルトの活性部位が保護され、この水素吸蔵合金電極をアルカリ二次電池に使用した場合に、この被膜が電池中における電解液により溶解されて水素吸蔵合金の表面にニッケルやコバルトの活性部位が出現するようになる。

15
20

この結果、この第IV発明群を適用した水素吸蔵合金電極をアルカリ二次電池に使用すると、初期から水素吸蔵合金が活性化され、初期及び低温下における放電容量が増加すると共に、水素が水素吸蔵合金に効率よく吸蔵されて、電池における内圧の上昇も抑制され、

25

初期及び低温下での放電特性に優れると共に、初期内圧T特性にも優れたアルカリ二次電池が得られることが実証された。

また、水素吸蔵合金の表面に、銅の酸化物もしくは水酸化物の被膜や、コバルトの酸化物もしくは水酸化物の被膜が形成された水素
5 吸蔵合金電極を用いると、水素吸蔵合金電極における導電性が向上し、ハイレートの放電特性にも優れたアルカリ二次電池が得られることが実証された。

さらに、上記のように水素吸蔵合金を、アルカリ土類金属の塩と銅の塩とから選択される少なくとも1種の塩を含有させた酸性溶液中において表面処理するにあたり、これらの塩の添加量を1～5重量%の範囲にして、上記の被膜の厚みが15～50nmの範囲、より好ましくは20～42nmの範囲になるようにし、また水酸化コ
10 バルトを含有させた酸性溶液中において表面処理するにあたり、その添加量を0.3～1.0重量%の範囲にして、上記の被膜の厚みが5～50nmの範囲、より好ましくは7～48nmの範囲になるようにすると、さらに初期放電特性や低温放電特性、初期内圧T特性に優れたアルカリ二次電池が得られることが実証された。

産業上の利用可能性

20 一群の本発明によれば、水素吸蔵合金の電気化学的特性を顕著に向上させることができ、これにより電池初期内圧特性、低温放電特性、高率放電特性及びサイクル特性に優れた水素吸蔵合金電極が得られる。このような本発明は、水素吸蔵合金電極を用いたアルカリ二次電池の性能の向上を図る手段として適している。

25

請 求 の 範 囲

(1) 水素吸蔵合金を電極活物質とする水素吸蔵合金電極の製造方法であって、

- 5 金属イオンを含有し、かつ初期 pH 値が 0.5 ~ 3.0 の範囲の金属イオン含有酸性溶液に、水素吸蔵合金を浸漬し表面処理することを内容とする合金活性化処理工程を備えることを特徴とする、水素吸蔵合金電極の製造方法。

(2) 請求項 1 記載の水素吸蔵合金電極の製造方法において、

- 1 0 前記金属イオン含有酸性溶液は、酸性溶液の pH を 4 ~ 6 の範囲に保つ pH 緩衝作用を有する物質を含む。

(3) 請求項 2 記載の水素吸蔵合金電極の製造方法において、

前記 pH 緩衝作用有する物質は、アルミニウムイオンである。

(4) 請求項 1、2、または 3 記載の水素吸蔵合金電極の製造方

- 1 5 法において、

前記金属イオンは、ニッケルイオン、コバルトイオンよりなる群から 1 種以上選択されたものである。

(5) 水素吸蔵合金を電極活物質とする水素吸蔵合金電極の製造方法であって、

- 2 0 初期 pH が 0.5 ~ 3.0 の範囲の酸性溶液に、水素吸蔵合金を浸漬し、当該酸性溶液の pH が 5 に上昇する前にアルカリ溶液を添加して当該酸性溶液の pH の上昇を加速することを内容とする合金活性化処理工程を備えることを特徴とする、水素吸蔵合金電極の製造方法。

- 2 5 (6) 請求項 5 記載の水素吸蔵合金電極の製造方法において、

水素吸蔵合金が浸漬された前記酸性溶液の pH が 4 以上、5 未満になったときに、前記アルカリ溶液を添加することを特徴とする。

(7) 請求項 5 記載の水素吸蔵合金電極の製造方法において、
前記アルカリ溶液の添加により、水素吸蔵合金が浸漬された前記
酸性溶液の pH を 7 ～ 12 の範囲に上昇させることを特徴とする。

5 (8) 請求項 6 記載の水素吸蔵合金電極の製造方法において、
水素吸蔵合金が浸漬された前記酸性溶液の pH が 4 以上、5 未満
になったときに、前記アルカリ溶液を添加して水素吸蔵合金が浸漬
された前記酸性溶液の pH を 7 ～ 12 の範囲に上昇させることを特
徴とする。

1 0 (9) 水素吸蔵合金を電極活物質とする水素吸蔵合金電極の製造
方法であって、

金属イオンを含有し、かつ初期 pH が 0.5 ～ 3.0 の金属イオ
ン含有酸性溶液に、水素吸蔵合金を浸漬し、当該酸性溶液の pH が
5 に上昇する前にアルカリ溶液を添加して、当該酸性溶液の pH の
1 5 上昇を加速することを内容とする合金活性化処理工程を備えること
を特徴する、水素吸蔵合金電極の製造方法。

(10) 請求項 9 記載の水素吸蔵合金電極の製造方法において、
水素吸蔵合金が浸漬された前記酸性溶液の pH が、4 以上、5 未
2 0 満になったときに、前記アルカリ溶液を添加することを特徴とする
。

(11) 請求項 9 記載の水素吸蔵合金電極の製造方法において、
前記アルカリ溶液の添加により、前記酸性溶液の pH を 12 以上
2 5 に上昇させることを特徴とする。

(12) 請求項 9 記載の水素吸蔵合金電極の製造方法において、

水素吸蔵合金が浸漬された前記酸性溶液のpHが、4以上、5未満になったときに、アルカリ溶液を添加し当該酸性溶液のpHを12以上に上昇させることを特徴とする。

(13) 請求項9、10、11、または12記載の水素吸蔵合金
5 電極の製造方法において、

前記金属イオンは、ニッケル、コバルト、アルミニウムよりなる群から一種以上選択されたものである。

(14) 水素吸蔵合金を電極活物質とする水素吸蔵合金電極の製造方法であって、

1 0 初期pHが0.5～3.0の範囲の酸性溶液に水素吸蔵合金を浸漬し、当該酸性溶液のpHが5に上昇する前に、当該酸性溶液に対し、金属イオンを溶存させたアルカリ溶液を添加して、当該酸性溶液のpHの上昇を加速することを内容とする合金活性化処理工程を備えることを特徴とする、水素吸蔵合金電極の製造方法。

1 5 (15) 請求項14記載の水素吸蔵合金電極の製造方法において、

水素吸蔵合金が浸漬された前記酸性溶液のpHが4以上、5未満になったときに、前記アルカリ溶液を添加して当該酸性溶液のpH上昇を加速することを特徴とする。

2 0 (16) 請求項14記載の水素吸蔵合金電極の製造方法において、

前記アルカリ溶液の添加により前記酸性溶液のpHを12以上とすることを特徴とする。

(17) 請求項14記載の水素吸蔵合金電極の製造方法において
2 5 、

水素吸蔵合金が浸漬された前記酸性溶液のpHが4以上、5未満になったときに、前記アルカリ溶液を添加して前記酸性溶液pHを

1 2 以上に上昇させることを特徴とする。

(1 8) 請求項 1 4 記載の水素吸蔵合金電極の製造方法において

前記金属イオンは、ニッケル、コバルト、アルミニウムよりなる
5 群から一種以上選択されたものである。

(1 9) 請求項 1 8 記載の水素吸蔵合金電極の製造方法において

水素吸蔵合金が浸漬された前記酸性溶液の pH が 4 以上、5 未満
になったときに、前記アルカリ溶液を添加して当該酸性溶液の pH
1 0 上昇を加速することを特徴とする。

(2 0) 請求項 1 8 記載の水素吸蔵合金電極の製造方法において

前記アルカリ溶液の添加により前記酸性溶液の pH を 1 2 以上と
することを特徴とする。

1 5 (2 1) 請求項 1 8 記載の水素吸蔵合金電極の製造方法において

水素吸蔵合金が浸漬された前記酸性溶液の pH が 4 以上、5 未満
になったときに、前記アルカリ溶液を添加して前記酸性溶液 pH を
1 2 以上に上昇させることを特徴とする。

2 0 (2 2) 請求項 9、1 0、1 1、1 2、1 3、1 4、1 5、1 6
、1 7、1 8、1 9、2 0、または 2 1 記載の水素吸蔵合金電極の
製造方法において、

前記酸性溶液および／またはアルカリ溶液として、6 5℃以上の
温度の溶液を用いることを特徴とする。

2 5 (2 3) 請求項 9、1 0、1 1、1 2、1 3、1 4、1 5、1 6
、1 7、1 8、1 9、2 0、または 2 1 記載の水素吸蔵合金電極の
製造方法において、

前記アルカリ溶液の添加された酸性溶液の温度を65℃以上とすることを特徴とする。

(24) ミッシュメタルからなるA成分と、ニッケル、コバルトの少なくとも1つを含むB成分とで組成された AB_x 型の水素吸蔵合金を電極活物質とする水素吸蔵合金電極にあって、

前記水素吸蔵合金は、酸性溶液で表面処理されて、合金の最表面から80Åまでの表層部と、前記表面部より内側の本体部が形成されており、

前記表層部におけるA成分とB成分との原子比 x が3.1 ≤ x ≤ 6.5であり、前記本体部におけるA成分とB成分との原子比 x が4.4 ≤ x ≤ 5.4であり、かつ前記表層部における原子比 x と前記本体部における原子比 x とが相違することを特徴とする、水素吸蔵合金電極。

(25) ミッシュメタルからなるA成分と、ニッケル、コバルトの少なくとも1つを含むB成分とで組成された AB_x 型の水素吸蔵合金を電極活物質とする水素吸蔵合金電極の製造方法であって、

水素吸蔵合金を初期pHが0.7～1.8の範囲の酸性処理中で処理する第一処理ステップと、

第一の処理ステップにおける表面処理により、前記酸性溶液中のpHが2～6の範囲に上昇したとき、当該酸性溶液にアルカリを添加する第二の処理ステップと、

を備えることを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法。

(26) 請求項25記載の水素吸蔵合金電極の製造方法において、

前記酸性溶液は、ニッケル化合物とコバルト化合物の少なくとも1種を含む金属イオン含有酸性溶液であることを特徴とする。

(27) 請求項25または26記載の水素吸蔵合金電極の製造方

法において、

前記第二の処理ステップで使用するアルカリが、 pH 14 以上のアルカリ溶液であり、かつこのアルカリ溶液を前記酸性溶液に対し 5 ~ 25 重量% 添加することを特徴とする。

- 5 (28) ジルコニウム、チタンの少なくとも 1 つを含む A 成分と、少なくともニッケルを含む B 成分とで組成された AB_x 型のラーベス相系の水素吸蔵合金を電極活物質とする水素吸蔵合金電極であって、

- 10 前記水素吸蔵合金は、酸性溶液で表面処理されて、合金の最表面から 80 Å までの表層部と、前記表層部より内側の本体部が形成されており、

- 15 前記表層部における A 成分と B 成分との原子比 x が、 $1.5 \leq x \leq 3.5$ であり、前記本体部における A 成分と B 成分との原子比 x が、 $1.8 \leq x \leq 2.2$ であり、かつ前記表層部における原子比 x と前記本体部における原子比 x とが相違することを特徴とする、水素吸蔵合金電極。

- 20 (29) ミッシュメタルからなる A 成分と、ニッケル、コバルトの少なくとも 1 つを含む B 成分とで組成された AB_x 型の水素吸蔵合金を電極活物質とする水素吸蔵合金電極の製造方法であって、水素吸蔵合金を初期 pH が 0.7 ~ 1.8 の範囲の酸性溶液に浸漬し処理する第一処理ステップと、

- 25 第一の処理ステップにおける表面処理により、前記酸性溶液中の pH が 2 ~ 6 の範囲に上昇したとき、当該酸性溶液にアルカリを添加する第二の処理ステップと、を備えることを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法。

(30) 請求項 29 記載の水素吸蔵合金電極の製造方法において

前記酸性溶液は、ニッケル化合物とコバルト化合物の少なくとも1種を含む金属イオン含有酸性溶液であることを特徴とする。

(31) 請求項29または30記載の水素吸蔵合金電極の製造方法において、

- 5 前記第二の処理ステップで使用するアルカリが、pH14以上のアルカリ溶液であり、かつこのアルカリ溶液を前記酸性溶液に対し5～25重量%添加することを特徴とする。

(32) 少なくともニッケルとコバルトとを含有する水素吸蔵合金を電極活物質とする水素吸蔵合金電極であって、

- 10 上記水素吸蔵合金は、その表面にアルカリ土類金属の酸化物又は水酸化物、銅の酸化物又は水酸化物より選択される少なくとも1種以上の化合物からなる被膜が形成されたものであることを特徴とする、水素吸蔵合金電極。

(33) 請求項32記載の水素吸蔵合金電極において、

- 15 前記被膜の厚みは、15nm以上、50nm以下である。

(34) 請求項32記載の水素吸蔵合金電極において、

前記被膜がアルカリ土類金属からなるものであるとき、前記被膜の厚みは、20nm以上、45nm以下である。

- 20 (35) 請求項32記載の水素吸蔵合金電極において、

前記被膜が銅の酸化物又は水酸化物からなるものであるとき、前記被膜の厚みは、20nm以上、42nm以下である。

- (36) 少なくともニッケルとコバルトとを含有する水素吸蔵合金を電極活物質として用いる水素吸蔵合金電極の製造方法であって
25 、

前記水素吸蔵合金を、酸性溶液にアルカリ土類金属の塩と、銅の塩とからなる群より1つ以上選択される金属塩を溶解した金属イオ

ン含有酸性溶液中に浸漬して表面処理する表面処理工程を備えることを特徴とする、水素吸蔵合金電極の製造方法。

(37) 請求項36記載の水素吸蔵合金電極の製造方法において

- 5 前記水素吸蔵合金として、ニッケルとコバルトに加えアルミニウムを含有する水素吸蔵合金を用いることを特徴とする。

(38) 請求項36または37記載の水素吸蔵合金電極の製造方法において、

- 10 前記金属イオン含有酸性溶液は、前記酸性溶液に対し前記金属塩を1～5重量%の範囲で溶解したものである。

(39) 少なくともニッケルとコバルトとを含有する水素吸蔵合金を電極活物質として用いた水素吸蔵合金電極であって、

上記水素吸蔵合金は、その表面にコバルトの酸化物または水酸化物からなる被膜を有することを特徴とする、水素吸蔵合金電極。

- 15 (40) 請求項39記載の水素吸蔵合金電極において、

前記被膜の厚みは、7nm以上、48nm以下である。

(41) 少なくともニッケルとコバルトとを含有する水素吸蔵合金を電極活物質として用いる水素吸蔵合金電極の製造方法であって、

- 20 前記水素吸蔵合金を、酸性溶液に水酸化コバルトを溶解したコバルト含有酸性溶液中に浸漬して表面処理する表面処理工程を備えることを特徴とする、水素吸蔵合金電極の製造方法。

(42) 請求項41記載の水素吸蔵合金電極の製造方法において

- 25 前記水素吸蔵合金として、ニッケルとコバルトに加え更にアルミニウムを含有する水素吸蔵合金を用いることを特徴とする。

(43) 請求項41または42記載の水素吸蔵合金電極の製造方

法において、

前記コバルト含有酸性溶液は、酸性溶液に対し水酸化コバルトを
0.3～1.0重量%の範囲で溶解したものである。

5

1 0

1 5

2 0

2 5

図1

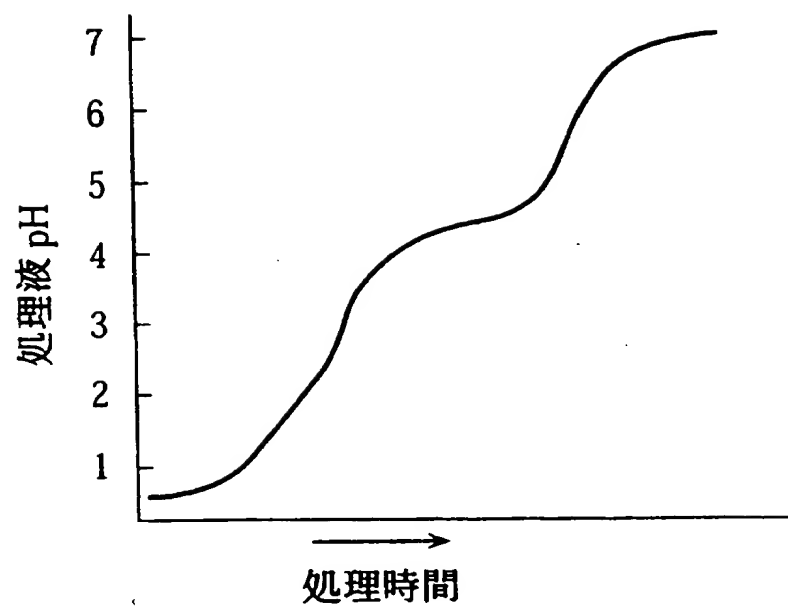


図2

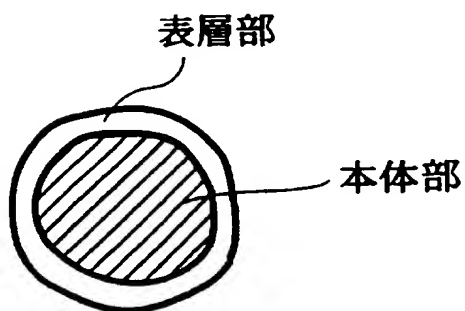


図 3

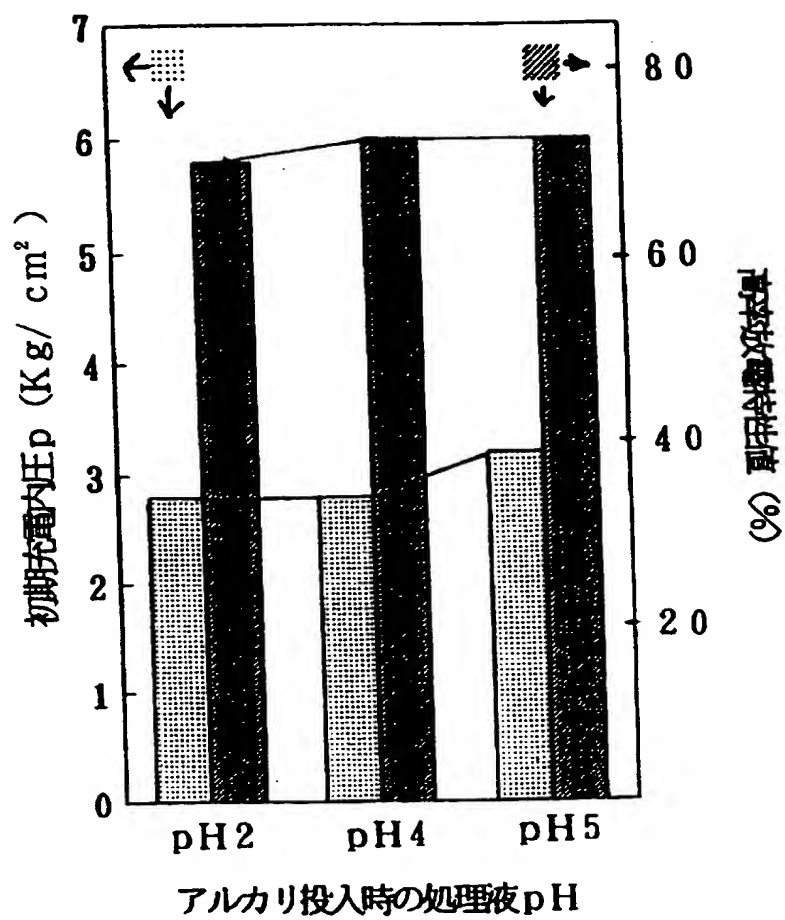


図 4

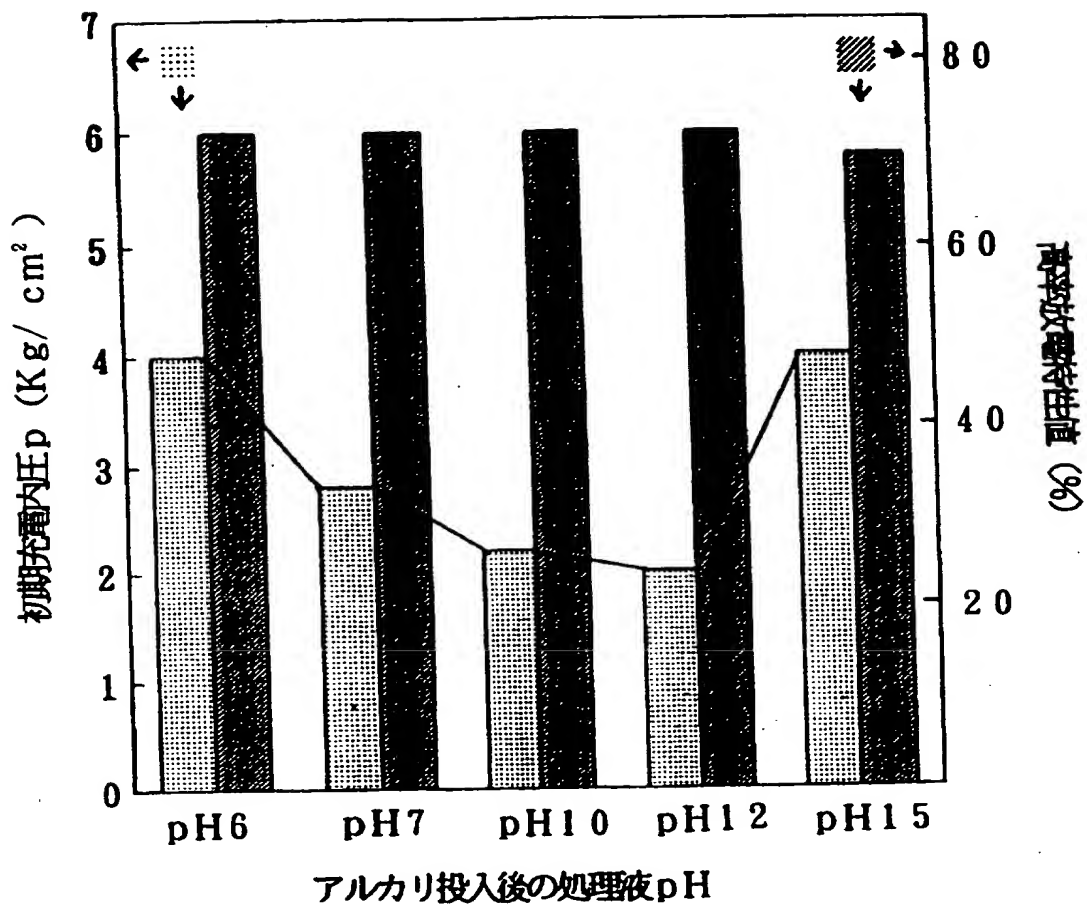


図 5

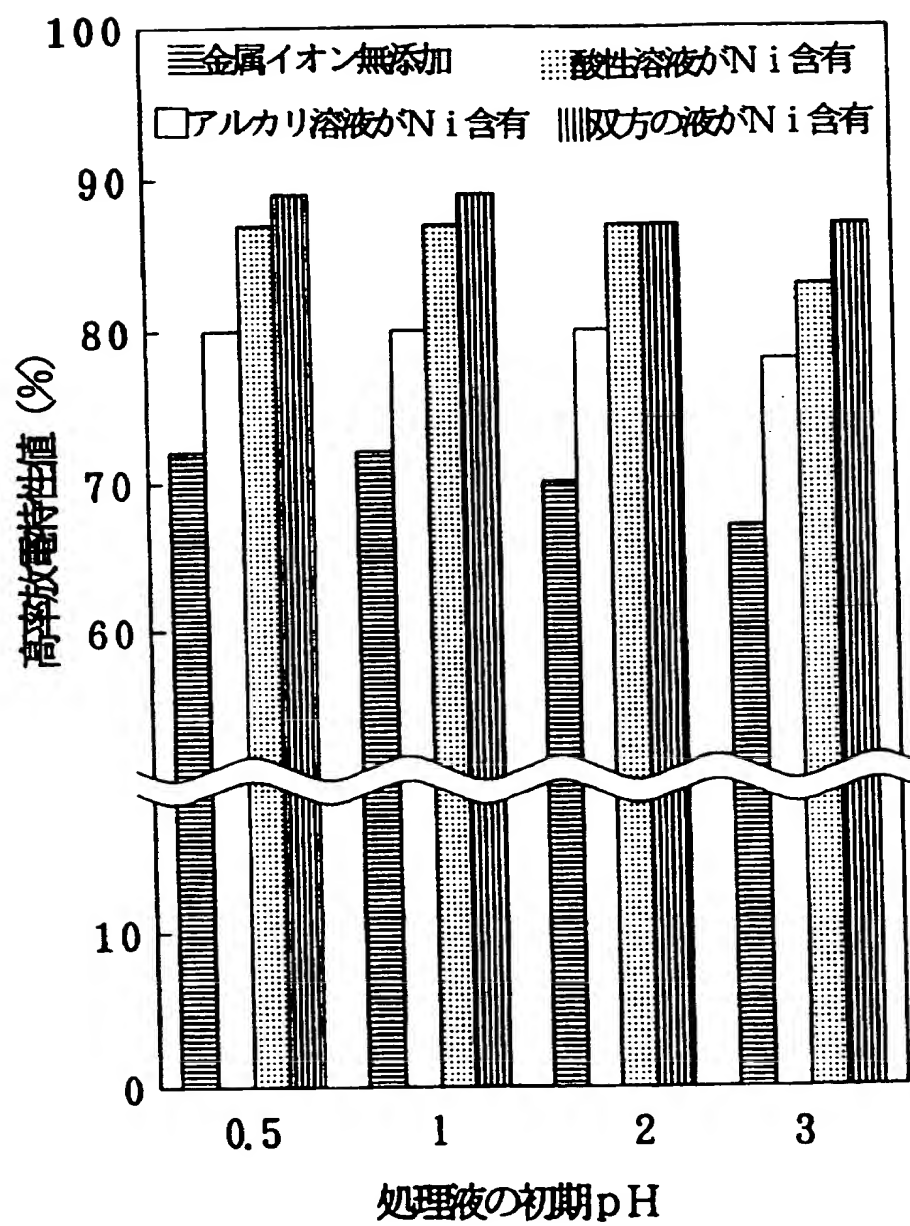


図 6

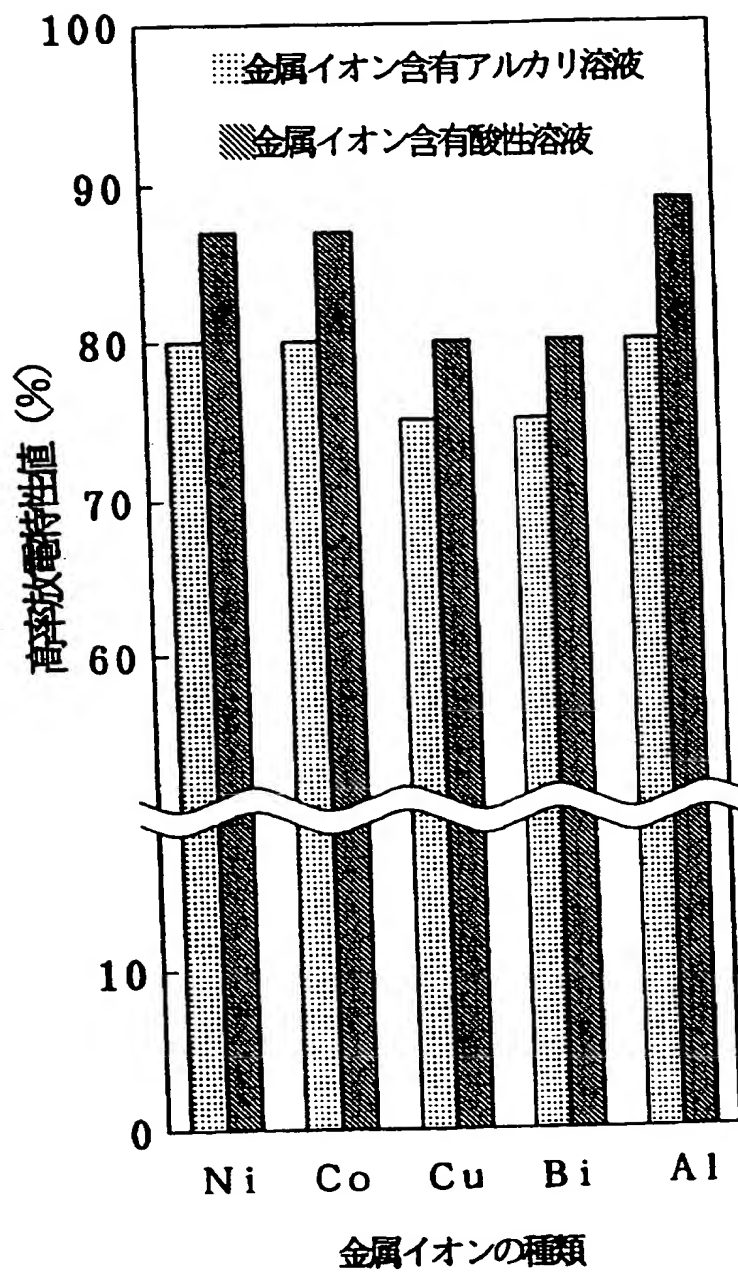
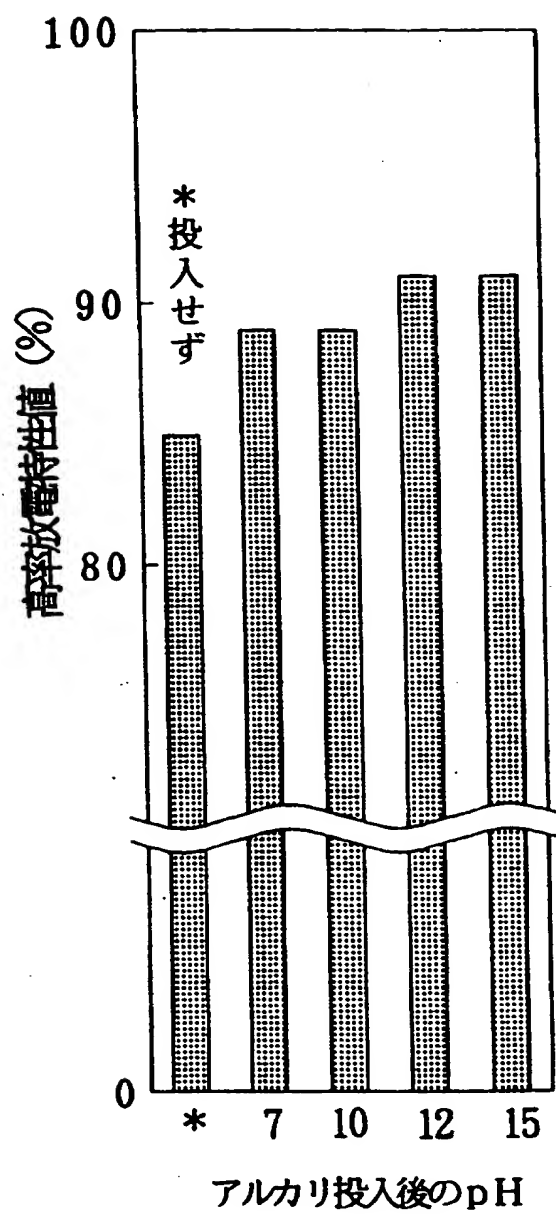
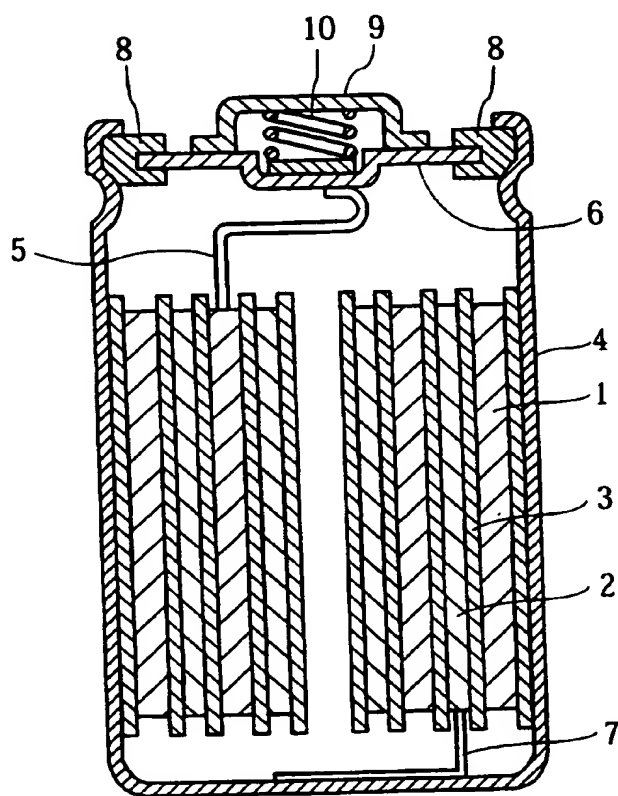


図 7



8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02146

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ H01M4/26, 4/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ H01M4/26, 4/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996	Jitsuyo Shinan Toroku
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997	Koho 1996 - 1997
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997	

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-88150, A (Chuo Denki Kogyo Co., Ltd.), March 29, 1994 (29. 03. 94) (Family: none)	1 - 43

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

September 2, 1997 (02. 09. 97)

Date of mailing of the international search report

September 17, 1997 (17. 09. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

国際調査報告

国際出願 号 PCT/JP97/02146

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ H01M 4/26, 4/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ H01M 4/26, 4/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926—1996年

日本国公開実用新案公報 1971—1997年

日本国登録実用新案公報 1994—1997年

日本国実用新案登録公報 1996—1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P. 6-88150, A, (中央電気工業株式会社) 29. 3月. 1994 (29. 03. 94) (ファミリーなし)	1-43

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 09. 97

国際調査報告の発送日

17.09.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀



4K

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3435